
Effektives Kraftstoffdampfmanagement für PKW durch multiphysikalische Modellierung eines mit Phasenwechselmaterialien optimierten Adsorbers

Dissertation

zur Erlangung des Titels
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Michael Hedwig

aus Stuttgart
geboren am 15. September 1985 in Pless

Erstgutachterin
Prof. Dr. rer. nat. habil. Cornelia Bretkopf

Zweitgutachter
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Lube

Vorsitzender der Promotionskommission
Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Bley

Eingereicht am 01. Dezember 2015
Verteidigt am 07. April 2016

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“
Galileo Galilei (Naturwissenschaftler, geb. 1724)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen vom 1. Juli 2001 wird hiermit anerkannt.

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift

Vorwort

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG in der Aufbau Vorentwicklung mit wissenschaftlicher Betreuung seitens des Instituts für Energietechnik der Technischen Universität Dresden.

Mein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau Prof. Dr. rer. nat. habil. Cornelia Bretkopf, die durch ihr ausgesprochen hohes Engagement und ihre wertvollen akademischen Ratschläge wesentlich zum Gelingen meiner Promotion beigetragen hat. Vor allem danke ich ihr für die uneingeschränkte Bereitschaft und das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Erstellung meiner Arbeit.

Insbesondere danke ich in diesem Zusammenhang auch Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Lube für seine tatkräftige Unterstützung und seine fachlichen Anregungen, die mich in meiner Arbeitsweise kontinuierlich weitergebracht haben. Hervorzuheben gilt es dabei auch seinen unermüdlichen Einsatz bei der Korrektur meiner Dissertation.

Darüber hinaus danke ich ausdrücklich meinem firmeninternen Betreuer Dipl.-Ing. Jürgen Bayer, der mich durch seinen hohen Erfahrungsschatz und seine verlässliche Hilfsbereitschaft in meiner Arbeit entscheidend unterstützt hat. Meinen Dank möchte ich vor allem aber auch dem gesamten Vorentwicklungsteam aussprechen, das mir durch ein kollegiales Miteinander eine ideale Arbeitsatmosphäre für die Fertigstellung meiner Arbeit ermöglicht hat.

Weiterhin bedanke ich mich ganz besonderes bei meinem Freund und ehemaligen Arbeitskollegen Philipp Schroeder auf den ich mich fachlich aber auch persönlich jederzeit verlassen konnte.

Mein herzlicher Dank gilt nicht zuletzt meinen Eltern sowie meiner Partnerin Corinna. Sie standen mir in allen Lebenslagen zur Seite und gaben mir stets den erforderlichen Rückhalt.

Kurzfassung

Das Kraftstoffdampfmanagement in PKW dient der Reduzierung von Kraftstoffdampfemissionen und umfasst deren Entstehung im Tank, sowie Verarbeitung im Adsorber. Im Hinblick auf eine effektive Emissionsreduzierung erfolgt in dieser Arbeit die Entwicklung eines multiphysikalischen Berechnungsmodells, das die Erschließung der Kraftstoffdampfmenge im Tank sowie der Adsorbercharakteristik erlaubt. Gleichzeitig wird eine Methode zur thermischen Adsorberoptimierung durch Phasenwechselmaterialien (PCM) vorgestellt. Letztere nutzen für ihren fest/flüssig-Phasenübergang im Adsorber umgesetzte Prozesswärmen und können damit dessen Arbeitskapazität erhöhen.

Die Modellierung der tankinternen Kraftstoffdampfproduktion erfolgt basierend auf der Berechnung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes von Mehrstoffsystemen mit realen Fluidmodellen. Zudem wird eine thermodynamische Datenbank erstellt, die es erlaubt, reale ottomotorische Kraftstoffgemische durch Modellkraftstoffsysteme mit deutlich reduzierter Komponentenanzahl abzubilden. Es wird ein detailliertes nicht-isothermes 2D-rotationssymmetrisches Mehrkammeradsorbermodell für kompressible Fluidgemische entwickelt, das die temperaturabhängige PolyschichtSORPTION in porösen Festbetten wiedergibt und direkt über transiente Randbedingungen mit der instationären Kraftstoffverdampfung im Tank gekoppelt ist. Darin berücksichtigt sind unter anderem anisotrope Wärme- und Stofftransportprozesse innerhalb der Festbetten sowie Randeffekte infolge einer nicht-linearen Porositätsverteilung. Zwischen den Sorptionskammern wird eine dünnwandige Aluminium-Trennwand aus makroverkapseltem PCM integriert, die zur Temperierung der umliegenden Festbetten dient. Hierzu wird auf Basis einer diskontinuierlichen Form der Enthalpy-Porosity-Methode der nicht-isotherme Phasenwechsel im Latentwärmespeicher unter Berücksichtigung der konvektiven Schmelzbewegung modelliert und in Ort und Zeit mit dem Adsorbermodell gekoppelt. Das daraus resultierende partielle Differenzialgleichungssystem wird örtlich über eine Finite-Elemente-Methode und bzgl. der Zeit in Form eines impliziten Mehrschrittverfahrens diskretisiert. Die entsprechende numerische Lösung erfolgt mit Hilfe eines automatisch gedämpften Newton-Verfahrens.

Anhand des Adsorbermodells lässt sich der Einfluss von Randeffekten auf das Ad- und Desorptionsverhalten erschließen, die eine Abhängigkeit von der Festbettgeometrie und des temperaturabhängigen Beladungszustandes zeigen. Diese Sorptionsprozesse werden durch experimentelle Versuchsreihen an einem hierzu entwickelten Adsorber-Prototyp validiert. Als Ergebnis der numerischen Simulation anwendungsrelevanter Prüfzyklen zur Adsorber-Typisierung resultiert durch den Einsatz von PCM eine Effizienzsteigerung in der Arbeitskapazität des Adsorbers von ca. 14 – 19 %. Zudem kann gezeigt werden, dass auch in Betriebszuständen ohne latenten Phasenwechsel im PCM infolge der konvektiven Bewegung der Schmelze die Sorptionsfähigkeit teilweise um mehr als 11 % ansteigt. Gleichzeitig ist im Vergleich zu der einfachen Vergrößerung des chemischen Sorptionsspeichers der Effekt einer Festbetttemperierung durch PCM partiell bis zu 10 % höher. Durch das einfache Substituieren der klassischen Kunststofftrennwände zwischen den Festbetten durch dünnwandige PCM-Kammern wird die Kraftstoffdampfnachbehandlung ohne relevante Gewichts- und Volumenzunahme des Adsorbers bedeutend verbessert.

Abstract

In order to reduce fuel vapor emissions in passenger cars, the so-called fuel vapor management is commonly used to control both the generation and processing of those gases in the adsorber. With regard to an effective reduction of emissions, this work develops a multiphysical simulation tool which simultaneously allows the analysis of the amount of emerging fuel vapor and the characteristics of the underlying sorption processes. In addition, a method for thermally optimizing the adsorber with phase change material (PCM) is presented. Phase transitions are initiated on the sole basis of exploiting process heat, thereby increasing the work capacity of the whole adsorber system.

The mathematical modeling of the production of fuel vapor in the tank is based on the knowledge of the vapor-liquid equilibrium of multi-component systems with realistic fluid models. Additionally, an extensive data base, containing thermo-fluid properties, is created, which realizes the representation of real gasoline by a model fuel with a significantly reduced number of components. A detailed non-isothermal, two-dimensional and rotationally symmetric multi-chamber adsorber model for compressible mixtures of fluids is developed and is applied to describe the temperature-dependent sorption processes in porous fixed-beds. Both models are coupled via transient boundary conditions. The sorption model takes into account anisotropic heat and mass transfer processes and boundary effects due to a nonlinear distribution of porosity. Between the sorption chambers a thin-walled aluminium enclosure, housing macro-encapsulated PCM, is integrated for passively tempering the surrounding fixed-bed. The non-isothermal latent phase change and natural convection phenomena are modelled by the enthalpy-porosity method and are also fully interacting with the adsorber model. Numerically, the resulting system of nonlinear partial differential equations is discretized by the Finite Element Method in space and via a second order implicit multi-step scheme in time. A damped Newton method is used to solve the nonlinear system which arises in every time step of the computation.

The adsorber model enables the analysis of the impact of boundary effects on the ad- and desorption processes which show a dependence on geometry and the temperature-dependent varying loading of the fixed-bed. Experimental test series confirm the validity of the proposed mathematical model describing the sorption processes. As a main result of the numerical simulation of application-relevant test cycles, this work shows that the usage of PCM yields an efficiency improvement of 14 – 19 % with regard to the work capacity of the adsorber system. Moreover, it is shown that even without an actual phase change the convective heat transport in the liquid PCM alone suffices to improve the sorption processes up to 11 %. The effect of passively tempering the fixed-bed with PCM is clearly superior to naively increasing the chemical storage in form of the fixed-bed. Thereby the performance increase is about 10 %. By replacing the classic synthetic separating wall between the different fixed-bed chambers with thin-walled PCM enclosures, the after-treatment of fuel vapor can therefore neither be improved by significantly increasing the weight nor the volume of the adsorber system in the vehicle.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung und Lösungskonzept	2
1.3	Vorgehensweise	4
2	Stand der Wissenschaft und Technik	7
2.1	Primärmaßnahmen zur Emissionsreduzierung	7
2.1.1	Druckerhöhung im Tank	8
2.1.2	Temperaturabsenkung im Tank	9
2.2	Sekundärmaßnahmen zur Emissionsreduzierung	11
2.2.1	Geometrieoptimierung des Adsorbers	12
2.2.2	Materialoptimierung des Adsorbers	12
2.2.3	Thermische Optimierung des Adsorbers	13
2.3	Methodische Ansätze für ein effektives Kraftstoffdampfmanagementmodell	16
2.3.1	Wissensstand zur Kraftstoffverdampfungsmodellierung	16
2.3.2	Wissensstand zur Adsorbermodellierung	19
2.3.3	Wissensstand zur Latentwärmespeichermodellierung	24
3	Modellgrundlagen und Rahmenbedingungen	31
3.1	Restriktionen für Verdunstungsemissionen	31
3.1.1	Gesetzgebung und Emissionsstandards	32
3.1.2	Testprozeduren und Prüfzyklen	35
3.2	Kraftstoffdampfmanagement in Fahrzeugen	37
3.2.1	Aufbau und Funktion des Tankentlüftungssystems	38
3.2.2	Kraftstoffdampfentstehung im Tank	39
3.2.3	Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber	41
3.3	Theorie zur Kraftstoffverdampfung	43
3.3.1	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht	43
3.3.2	Abbildung realer Fluidphasen	46
3.3.3	Verdampfungsprozess im Tanksystem	51
3.4	Theorie zur Sorptionsmodellierung	54
3.4.1	Grundbegriffe und Prinzip der Sorption	54
3.4.2	Thermodynamik der Sorption	58
3.4.3	Kinetik der Sorption	68
3.4.4	Energetik der Sorption	81
3.4.5	Dynamik der Sorption	88
3.5	Theorie zur Latentwärmespeichermodellierung	92
3.5.1	Thermodynamik und Prinzip des Phasenwechsels im PCM	92

3.5.2	Energetik des Phasenwechsels im PCM	96
3.5.3	Dynamik des Phasenwechsels im PCM	98
4	Stoffsystemcharakterisierung	101
4.1	Auswahl von Modellkraftstoffen	101
4.1.1	Charakterisierung von Prüfkraftstoffen	101
4.1.2	Modellkraftstoffe zur Kraftstoffverdampfung	103
4.1.3	Modellkraftstoffe zur Kraftstoffdampfnachbehandlung	105
4.2	Auswahl eines Adsorbens	107
4.2.1	Charakterisierung von Adsorbentien	107
4.2.2	Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Adsorbentien	110
4.2.3	Eigenschaften oxidischer Adsorbentien	111
4.2.4	Bewertung und Auswahl von Adsorbentien	112
4.3	Auswahl von PCM	114
4.3.1	Anforderungen an PCM	114
4.3.2	Klassifizierung und Charakteristika von PCM	115
4.3.3	Maßnahmen zur Optimierung von PCM	118
4.3.4	Bewertung und Auswahl von PCM	120
5	Multiphysikalische Modellierung	123
5.1	Effektives Kraftstoffdampfmanagementmodell	123
5.1.1	Modellgeometrien	125
5.1.2	Simulationsprozeduren	129
5.1.3	Methodik der Mehrphasenmodellierung	134
5.2	Modellierung der Kraftstoffverdampfung	135
5.2.1	Modellcharakteristik des Kraftstoffverdampfungsmodells	135
5.2.2	Modellannahmen im Kraftstoffverdampfungsmodell	136
5.2.3	Berechnung des Phasengleichgewichtes	137
5.2.4	Berechnung der Kraftstoffverdampfung	146
5.3	Modellierung des Adsorbers	148
5.3.1	Modellcharakteristik des Adsorbermodells	149
5.3.2	Modellannahmen im Adsorbermodell	151
5.3.3	Kontinuitätsbilanzierung im Festbett	153
5.3.4	Komponentenbilanzierung im Festbett	157
5.3.5	Energiebilanzierung im Festbett	162
5.3.6	Impulsbilanzierung im Festbett	174
5.4	Modellierung des Phasenwechselmaterials	181
5.4.1	Modellcharakteristik des PCM-Modells	181
5.4.2	Modellannahmen im PCM-Modell	183
5.4.3	Kontinuitätsbilanzierung im PCM	184
5.4.4	Energiebilanzierung im PCM	189
5.4.5	Impulsbilanzierung im PCM	197
5.5	Übersicht Gesamt-Modellgleichungssystem	203
5.6	Anfangs- und Randbedingungen	207
5.7	Numerische Methoden	213
5.7.1	Diskretisierungsmethodik	214
5.7.2	Topologie und Qualitätsanalyse des Rechengitters	219

6	Modellvalidierung mit Experimenten	227
6.1	Versuchsaufbau	227
6.2	Validierungsexperimente	230
6.2.1	Adsorption auf frischem Adsorbens	232
6.2.2	Desorption mit niedriger Spülrate	234
6.2.3	Sorptionszyklus mit niedriger Spülrate	235
6.2.4	Sorptionszyklus mit hoher Spülrate	238
6.3	Modellvalidierung	240
6.3.1	Unangepasstes Modell	240
6.3.2	Modellanpassung	243
7	Bewertung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements	249
7.1	Kraftstoffdampfproduktion im Tank	250
7.1.1	Einfluss der Temperatur und Kraftstoffsorte	250
7.1.2	Einfluss des Füllstandes	252
7.2	Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber	253
7.2.1	Adsorptionsverhalten in Beladungsphasen	253
7.2.2	Desorptionsverhalten in Regenerationsphasen	259
7.3	Thermische Adsorberoptimierung durch PCM	263
7.3.1	Effizienzsteigerung im Adsorptionsverhalten durch PCM	263
7.3.2	Effizienzsteigerung im Desorptionsverhalten durch PCM	269
7.3.3	Einfluss der PCM-Menge auf die Sorption	274
7.3.4	Einfluss des PCM-Schmelzbereiches auf die Sorption	283
7.4	SHED-Tests mit thermisch optimiertem Adsorber	291
7.4.1	Ein-Tage-SHED-Test der EU/ECE-Gesetzgebung	293
7.4.2	Drei-Tage-SHED-Test der CARB-Gesetzgebung	300
8	Résumé	309
A	Fundamentale Beziehungen der Thermodynamik	315
A.1	Zustandsänderung thermodynamischer Systeme	315
A.2	Fundamentalgleichungen und kalorische EOS	318
A.3	Chemisches Potenzial	322
A.3.1	Chemisches Potenzial aus Referenzzustand idealer Gase	322
A.3.2	Chemisches Potenzial aus Referenzzustand idealer Mischungen	323
A.4	Phasengleichgewicht	325
B	Einzelkornbilanz von Partikelsystemen	327
C	Mathematische Beziehungen zur Mehrphasenbilanzierung	331
C.1	Mathematische Operationen	331
C.2	Bilanzierung von Mehrphasensystemen	332
C.2.1	Bilanzierung skalarer Erhaltungsgrößen	332
C.2.2	Bilanzierung vektorieller Erhaltungsgrößen	334
D	Stoffwerte für Kraftstoffe	339
	Notationsverzeichnis	360
	Literaturverzeichnis	361

1

Einleitung

1.1 Motivation

Im Zuge stetig wachsender Verschärfungen weltweiter Emissionsgesetze steigt parallel dazu die Herausforderung der Einhaltung von Emissionsstandards in Personenkraftwagen (PKW) mit fossilen Brennstoffen. Der globale Klimawandel ist heute in der Ökonomie und Ökologie gegenwärtig und bedarf effektiver Maßnahmen zur Reduzierung der hierzu verantwortlichen Treibhausgasemissionen wie CO₂. Einen entscheidenden Anteil von 26 % der Gesamtemissionen trägt in der EU der Verkehr bei. An der Stelle sind 12 % dem PKW-Sektor zuzuschreiben [1]. Neben der EU werden besonders in den Märkten der USA sowie China ähnliche, oftmals auch restriktivere, Emissionsgrenzwerte festgelegt [2]. Potenzielle Lösungsansätze für die Emissionsreduzierung bieten in diesem Zusammenhang effizientere Motor- und Antriebstechnologien im Fahrzeug. Eine vielversprechende Maßnahme ist dabei die Hybridisierung konventioneller Fahrzeuge, indem der Verbrennungsmotor zusätzlich mit einem Elektromotor gekoppelt wird. Ferner ermöglichen effizientere Motortechnologien wie das Motor-Downsizing durch eine Verkleinerung des Verbrennungsmotors, bei näherungsweise gleichbleibender Motorleistung, eine Verringerung von Treibhausgasemissionen. Beide Konzepte führen neben der Reduzierung von Treibhausgasemissionen gleichzeitig zu einer erhöhten Produktion an Kraftstoffdampfemissionen (auch Verdampfungs- oder Verdunstungsemissionen genannt) im Tankentlüftungssystem. Der Grund hierfür liegt in den sich dabei einstellenden ungünstigen Betriebsbedingungen für die Reduzierung und Nachbehandlung von Kraftstoffdampfemissionen, die primär infolge einer natürlichen oder betriebsbedingten Aufheizung des Tanks und damit einer Verdampfung der darin enthaltenen leichtsiedenden Kraftstoffkomponenten entstehen. Da das Tankentlüftungssystem im Regelfall ein offenes System darstellt, besteht die Gefahr, dass diese unerwünschten Kraftstoffdämpfe an die Umwelt oder in den Fahrgastraum entweichen. Kraftstoffdampfemissionen sind ähnlich der Treibhausgasemissionen durch strenge Gesetzesvorschriften [3, 4] reguliert. Diese stellen einen nicht zu vernachlässigen Anteil an Fahrzeugemissionen dar und lassen sich jährlich auf 300 Tonnen unverbrannte Kohlenwasserstoffe beziffern [5]. Für die Einhaltung der Emissionsgesetzgebungen zukünftiger PKW mit steigendem Hybridisierungsgrad und effizienter Motortechnologie ist deshalb eine fundierte Kenntnis über die Verarbeitung sowie Entstehung von Kraftstoffdampfemissionen im Tankentlüftungssystem erforderlich.

Eine entscheidende Maßnahme hinsichtlich der Emissionsreduzierung von Kraftstoffdämpfen ist der Einsatz von Adsorbern. Ein Adsorber, der technisch gesehen ein Zwischenspeicher für Kohlenwasserstoffe darstellt, bildet die Schnittstelle zwischen dem Tankentlüftungssystem und der Fahrzeugumgebung. Entsprechend stellt dieser die Hauptemissionsquelle an unverbrannten Kohlenwasserstoffen eines Fahrzeuges dar. Durch die Aufnahme an Kraftstoffdampf im Adsorber (Adsorption) kann ein maßgeblicher Anteil an Verdunstungsemissionen reduziert werden. Ein Adsorber besteht aus einer porösen Schüttung, dem Festbett, an deren Feststoffoberfläche (Adsorbens) mit Hilfe des physikalischen Prozesses der Sorption (Auf- und Abgabe von Gas an Feststoff) der aus dem Tank entweichende Kraftstoffdampf zyklisch zwischengespeichert werden kann. Je nach Betriebszustand des Verbrennungsmotors kann der Adsorber, auf Grund des sich zwischen dem Verbrennungsmotor und Tank einstellenden Unterdrucks, durch eine Spülung mit Frischluft regeneriert (desorbiert) werden. Dabei lösen sich die Kraftstoffdämpfe aus dem Festbett, die anschließend durch den Verbrennungsmotor angesaugt und darin verarbeitet werden können. Wird der Adsorber nicht rechtzeitig regeneriert, so kann es bei fortschreitender Beladung zu einem Emissionsdurchbruch am Adsorberausgang kommen – dieses Szenario gilt es unbedingt zu verhindern. Einerseits verschärfen sich zunehmend die gesetzlichen Emissionsstandards, andererseits führen neuartige Motorkonzepte zu stetig wachsenden Anforderungen an den Adsorber, sodass sich ein verstärktes Ungleichgewicht einstellt. Grund hierfür ist das vermehrte Abschalten des Verbrennungsmotors in Hybridfahrzeugen während des Betriebs des Elektromotors sowie der abnehmenden Regenerationsphasen im Adsorber bei gering dimensionierten Motoren. Diese Diskrepanz stellt in der Entwicklung von Tanksystemen die Motivation für ein effektives Kraftstoffdampfmanagement dar.

1.2 Zielsetzung und Lösungskonzept

Eine elementare Maßnahme in Bezug auf die Reduzierung von Kraftstoffdampfemissionen ist die Steigerung der Arbeitskapazität des Adsorbers. Eine einfache Erhöhung der Adsorbergröße ist dabei nicht zielführend. Diese bewirkt eine Gewichts- und Volumenzunahme im Fahrzeug, die allerdings durch Verbrauchs- und Bauraumanforderungen limitiert ist. Auf der anderen Seite kann auf diese Weise in den üblichen Betriebsbedingungen von PKW-Adsorbern [6–9] kein Vorteil generiert werden, da die zur Verfügung stehenden Regenerationsphasen oftmals verhältnismäßig kurz ausfallen und der Adsorber damit nur bedingt regeneriert werden kann. Eine Schlüsseltechnologie stellt hierbei die thermische Adsorberoptimierung dar, die eine Steigerung der Arbeitskapazität bei geringer oder nicht vorhandener Gewichts- und Volumenzunahme im Adsorber durch Ausnutzung der sorptionsbedingten Prozesswärmen ermöglicht. Die Adsorption von Kraftstoffdampf auf dem Adsorbens ist ein exothermer Prozess, der umso effektiver abläuft, je kühler das Festbett ist. Umgekehrt dazu wird der endotherme Desorptionsprozess durch eine aufgeheizte Sorptionsschüttung begünstigt. Diese Erkenntnis stellt die Basis für eine thermische Optimierung des Adsorbers dar. Ein entscheidendes Potenzial zeigt in diesem Zusammenhang der Einsatz von Latentwärmespeichern. Diese werden unter anderem als Phasenwechselmaterialien (PCM¹) bezeichnet. Latentwärmespeicher ermöglichen es sorptionsbedingte Prozesswärmen im Adsorber teilweise zu verarbeiten und folglich eine gezielte Temperierung des Festbettes durchzuführen. Es ist demnach möglich die Adsorptionswärme im Festbett zur Aufschmelzung eines PCM zu nutzen, um den Adsorptionsprozess abzukühlen und folglich die Beladungskapazität zu erhöhen. Auf der anderen Seite lässt sich damit

¹ Engl.: phase change materials

während des Desorptionsprozesses die im PCM gespeicherte Energie in Form von Erstarrungswärme in das Festbett zurückführen und damit die Regeneration des Adsorbers verbessern.

Bevor ein Adsorber für ein Fahrzeug zugelassen werden darf, sind seitens des Automobilherstellers eine Vielzahl an Adsorbertypierungen durchzuführen. Diese Versuche sind sehr kostenintensiv und aufwendig, da sie je nach Markt und Fahrzeugtyp unterschiedlich ausfallen. Trotz gleicher Fahrzeugmodelle sind diese Versuchsreihen oftmals nicht exakt reproduzierbar und demnach unzureichend genau. Hinsichtlich einer Senkung des Entwicklungsaufwandes und der Ermöglichung einer schnellen Reaktion auf neue fahrzeug- und marktspezifische Anforderungen, ist es demnach essentiell, das thermodynamische Verhalten des Adsorbers mit den darin ablaufenden Sorptionsprozessen zu erschließen. In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit ein detailliertes multiphysikalisches Adsorbermodell entwickelt. Dieses stellt ein effizientes numerisches Werkzeug dar, mit dem es möglich ist, anhand gezielter Simulationsstudien eine Adsorberauslegung für verschiedene Anforderungen durchzuführen und gleichzeitig dessen Betriebsverhalten zu optimieren. Durch Verwendung eines solchen Adsorbermodells werden Potenziale und Lösungsansätze aufgezeigt, die es erlauben gezielte Maßnahmen zur Einhaltung zukünftiger Emissionsvorschriften zu ergreifen. Nach heutigem Stand ist kein mathematisches Modell bekannt, das die im Adsorber ablaufenden Sorptionsprozesse mit einer thermischen Adsorberoptimierung durch Latentwärmespeicher koppelt und gleichzeitig die Kraftstoffverdampfung im Tank abbildet. Diese Lücke gilt es mit der vorliegenden Dissertation in Form eines effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells aufzugreifen und zu schließen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Berechnungsmodells zur effektiven Nachbehandlung von Kraftstoffdampfemissionen durch Ausnutzung des latenten Phasenübergangs in Latentwärmespeichern in einem Adsorber ottomotorisch betriebener PKW. Das multiphysikalische Gesamtmodell des effektiven Kraftstoffdampfmanagements wird aus drei charakteristischen Modellbausteinen aufgebaut: a) der thermodynamischen Abbildung des Kraftstoffsystems und der damit verbundenen Kraftstoffverdampfung im Tank, b) der anschließenden Nachbehandlung der generierten Kraftstoffdämpfe im Adsorber und c) der thermischen Optimierung des Adsorbers durch Einsatz von PCM. Das Kraftstoffsystem wird anhand von Modellansätzen für reale Fluide abgebildet. Darauf basierend wird ein mathematisches Kraftstoffverdampfungsmodell entwickelt, das für ausgewählte Prüfzenarien unter Berücksichtigung aktueller Emissionsstandards die Ermittlung der dabei verdampfenden Kraftstoffmenge erlaubt. Die daraus erhaltenen Informationen über das Stoffsystem und dessen Verdampfungsverhalten dienen als Randbedingungen für die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber. Hierzu wird ein detailliertes mathematisches Adsorbermodell entwickelt, das die komplexen orts- und zeitabhängigen Wärme- und Stofftransportvorgänge inklusive der Sorptionsprozesse im Adsorber wiedergibt. Auf diese Weise lässt sich die Sorptionscharakteristik erschließen und bewerten. Zur Überprüfung der Modellphysik erfolgt zudem ein Übertrag des Adsorbermodells auf einen realen technischen Adsorber mit entsprechender Validierung durch Prototypexperimente. Ferner wird ein passives Temperierungskonzept entwickelt, das in Form eines Latentwärmespeichers die thermische Optimierung des Adsorbers erlaubt. Mit ausgewählten Simulationsstudien für verschiedenste PCM-Konfigurationen lässt sich anschließend der Einsatz der thermischen Adsorberoptimierung hinsichtlich einer Effizienzsteigerung im effektiven Kraftstoffdampfmanagement aufzeigen und bewerten. Ausgehend von einer vorangestellten Auswahl geeigneter Stoffsysteme für das Adsorbens sowie PCM, gibt das Adsorbermodell als Ergebnis Informationen über stoff- und energiespezifische Parameter wie die Fluidkonzentration, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, den Druckverlust und die Beladung wieder. Zudem können Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen auf das Sorptionsverhalten untersucht werden. Ein weiterer

elementarer Bestandteil der Modellierung ist die Abbildung der gekoppelten Wärmeübertragung zwischen der Sorptionsschüttung und dem umliegenden PCM. Dabei wird der Vorgang des latenten Phasenübergangs im PCM beschrieben und darauf basierend die Art und Weise einer thermischen Optimierung des Adsorbers aufgezeigt.

Die Beschreibung und Optimierung der genannten Vorgänge in einem Adsorber mit thermischer Unterstützung durch ein PCM erfordert ein heterogenes, multiphysikalisch gekoppeltes Modell. Einzubeziehend ist der Wärme- und Stofftransport in porösen Medien, inklusive einer kompressiblen Fluidströmung und einem Quellterm, der die mehrschichtige Sorption an der Adsorbensoberfläche berücksichtigt. Zusätzlich bedarf der Abbildung des Phasenübergangs im PCM einer pseudo-homogenen Mehrphasenmodellierung einer inkompressiblen Strömung mit diskontinuierlichen Stoffparametern, die während des Phasenwechsels einen Sprung in ihren Stoffeigenschaften aufweisen. Der thermisch optimierte Adsorber wird mit den dazugehörigen mathematisch-physikalischen Erhaltungsgleichungen mehrdimensional in Form einer 2D-rotationssymmetrischen zylindrischen Mehrkammergeometrie örtlich sowie zeitlich modelliert. Das dazugehörige partielle Differenzialgleichungssystem wird bzgl. des Ortes anhand der Finite-Elemente-Methode und hinsichtlich der Zeit in Form eines impliziten Mehrschrittverfahrens diskretisiert. Die numerische Lösung erfolgt mittels eines automatisch gedämpften Newton-Verfahrens.

1.3 Vorgehensweise

Die Entwicklung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements wird in der vorliegenden Dissertation formal in sechs Gliederungsebenen unterteilt, die durch die Einleitung im aktuellen Kap. 1 und das Résumé aus Kap. 8 umrahmt werden. Anhand von Abb. 1.1 wird die Vorgehensweise erläutert.

Zunächst wird in Kap. 2 der Stand der Wissenschaft und Technik aufgegriffen, um damit bereits vorhandene Lösungsvorschläge und Methoden hinsichtlich einer Verbesserung sowie Abbildung des Kraftstoffdampfmanagements in PKW zu bewerten. Im Ergebnis wird dabei die Abgrenzung der vorliegenden Dissertation bereits veröffentlichter Forschungs- und Entwicklungsarbeiten aufgezeigt und die erforderlichen Modellansätze für die Entwicklung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagements herausgearbeitet. Darauf aufbauend werden mit Hilfe von Kap. 3 die zur multiphysikalischen Modellierung erforderlichen fundamentalen Ansätze sowie Rahmenbedingungen ausformuliert und erklärt. Neben der Beschreibung des Tanksystems sowie der gesetzlichen und somit anwendungsrelevanten Prüfzenarien erfolgt dabei im Kern die Formulierung geeigneter physikalischer Phänomene zur Abbildung der Kraftstoffverdampfung im Tank, der Sorptionsprozesse im Adsorber sowie des latenten Phasenwechsels im PCM zur thermischen Adsorberoptimierung. Nach Kenntnis der Modellgrundlagen und Rahmenbedingungen zur Modellentwicklung werden im nächsten Schritt in Kap. 4 die dazugehörigen Stoffsysteme anhand einer Gegenüberstellung geeigneter Materialarten bewertet und abschließend ausgewählt. Die multiphysikalische Modellierung erfolgt in Kap. 5. An der Stelle werden die einzelnen Teilmodelle der Kraftstoffverdampfung im Tank, der Sorption im Adsorber sowie des latenten Phasenübergangs in PCM im Detail aufgestellt und die Kopplung dieser einzelnen Modellebenen zu einem Gesamtmodell des effektiven Kraftstoffdampfmanagements ausgeführt. In Kap. 6 findet die Validierung und Anpassung des Adsorbermodells durch Auswertung experimenteller Versuchsreihen mit einem realen Adsorberprototyp im technischen Maßstab statt. Nach erfolgreicher Simulation ausgewählter Studien und Prüfzenarien werden diese in Kap. 7 ausgewertet und die daraus resultierenden Ergebnisse diskutiert.

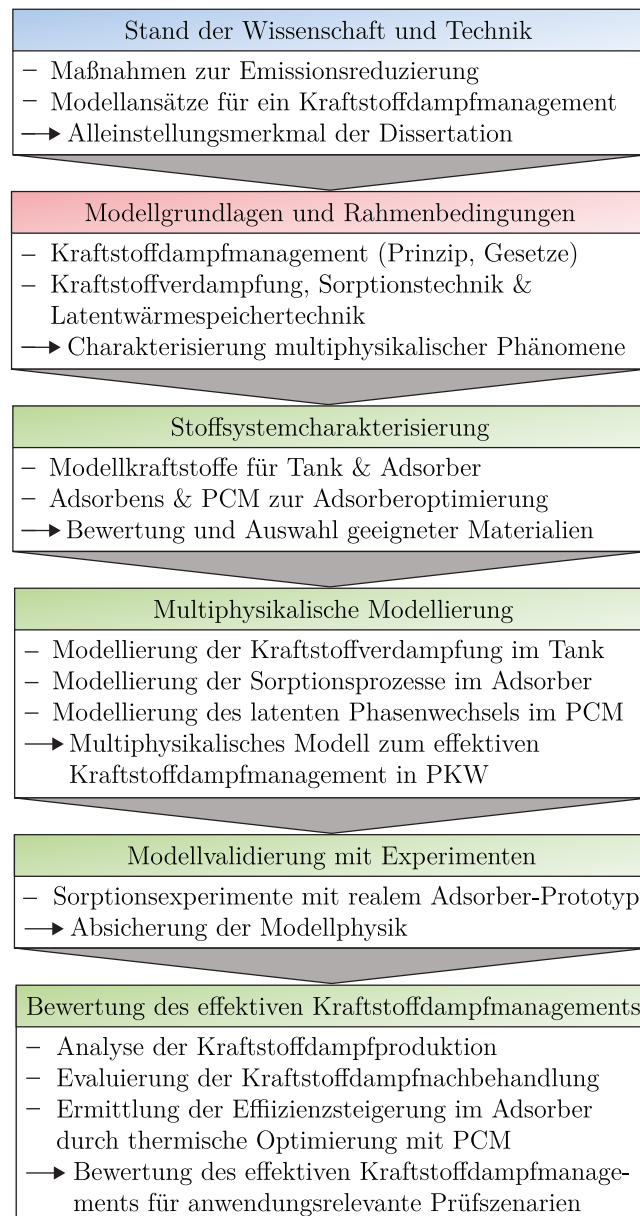


Abbildung 1.1: Schematische Skizze der Vorgehensweise zur Entwicklung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagements für PKW in der vorliegenden Dissertation.

Begonnen wird mit der Analyse der Kraftstoffverdampfung im Tank und einer Evaluierung der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber. Im Anschluss darauf erfolgt anhand von Simulationsauswertungen anwendungsrelevanter Prüfzenarien für PKW-Adsorber das Aufzeigen der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM und die Gesamtwirkungsweise des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells.

2

Stand der Wissenschaft und Technik

Das Kraftstoffdampfmanagement ist ein elementarer Baustein in der Fahrzeugentwicklung. Es beinhaltet die Verarbeitung von Kraftstoffdämpfen mit dem Ziel einer Vermeidung bzw. Reduzierung von Kraftstoffdampfemissionen. Es stellt zudem die entscheidende Schnittstelle zwischen dem Tank, Adsorber sowie Verbrennungsmotor (VM) dar. Die technische Verknüpfung dieser drei Systemkomponenten erfolgt im Tankentlüftungssystem (TES). Die nachfolgenden Abschnitte dienen dazu, dem Leser zunächst potenzielle Technologieansätze aus der relevanten Fachliteratur bzgl. der Kraftstoffdampfreduzierung im TES vorzustellen. Im Hinblick auf die Entwicklung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements erfolgt darauf aufbauend eine Auswahl hierzu geeigneter Optimierungsmaßnahmen. An dieser Stelle wird zwischen primären und sekundären Maßnahmen unterschieden. Primäre Maßnahmen beziehen sich auf Lösungsansätze direkt im oder am Tank. Dieser stellt die Quelle der Kraftstoffdampfproduktion dar. Sekundäre Maßnahmen hingegen befassen sich mit der Nachbehandlung bereits entstandener Kraftstoffdämpfe im Adsorber. Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt in der Abgrenzung der vorliegenden Dissertation zum Stand der Wissenschaft und Technik im Bereich des Kraftstoffdampfmanagements für ottomotorisch betriebene PKW. Der Fokus wird dabei auf die multiphysikalische Modellbildung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells gelegt, das gleichzeitig den Kern der Arbeit darstellt. Dieses Simulationsmodell setzt sich aus drei charakteristischen Teilen zusammen: der Kraftstoffverdampfung im Tank, einer Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber sowie der thermischen Adsorberoptimierung durch Latentwärmespeicher.

2.1 Primärmaßnahmen zur Emissionsreduzierung

Primäre Maßnahmen greifen direkt an der Quelle der Emissionsentstehung an, folglich der Kraftstoffverdampfung im Tank. Abhängig vom Aufbau und den Materialeigenschaften eines Tanks ergeben sich unterschiedliche Lösungsansätze für die Reduzierung der Kraftstoffverdampfung. Heutige Tankgeometrien sind stark von dem verfügbaren Bauraum und bestimmten Crash-Anforderungen im Fahrzeug limitiert, sodass oftmals komplexe Tankgeometrien die Folge sind. Thermodynamisch

gesehen stellt ein Kugeltank die vorteilhafteste Form dar, da mit dieser Geometrie eine hohe mechanische Stabilität bei geringster Wärmeaustauschoberfläche zur Verfügung steht. Hohe Tanktemperaturen begünstigen die Kraftstoffdampfbildung, daher ist der Wärmeeintrag aus der Umgebung in den Tank zu minimieren und entsprechend eine geringe Wärmeaustauschoberfläche zu wählen. Zur Veranschaulichung realer Tankgeometrien ist in Abb. 2.1 eine beispielhafte CAD¹-Zeichnung eines Kunststofftanks aus einem Sportwagenfahrzeug [10] gezeigt.

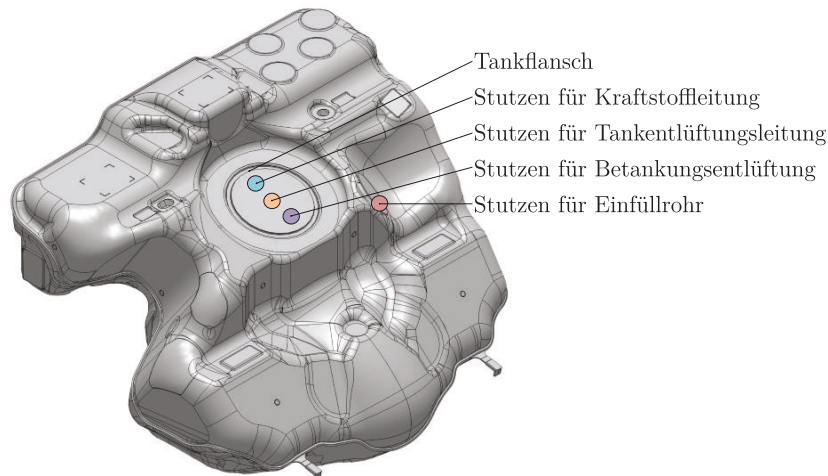


Abbildung 2.1: Modifizierte CAD-Zeichnung eines konventionellen Kunststofftanks aus einem Porsche 911-Serienfahrzeug [10].

Der Hauptanteil konventioneller Kunststofftanks wird aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE²) gefertigt, da dieser Thermoplast vorteilhafte mechanische Eigenschaften bei vergleichsweise geringem Eigengewicht aufweist und damit komplexe Tankgeometrien realisierbar sind. Ein Nachteil ist jedoch die Permeation von kohlenwasserstoffhaltigen Medien aus dem Tankinneren durch das Wandmaterial. Um dieser Problematik entgegenzuwirken, werden HDPE-Tanks zusätzlich mit mehrlagigen Sperrschichten aus z. B. Ethylen-Vinyl-Alkohol ausgestattet [11]. In der Entwicklung eines Tanks ist darauf zu achten, so wenig periphere Anschlüsse wie möglich zu installieren, da diese weitere Emissionsquellen durch die Permeation von Kraftstoffmolekülen an den dazugehörigen Verbindungsstellen generieren. Infolgedessen sind – ausgenommen dem Einfüllrohr – alle Versorgungsleitungen am Tankflansch zusammengefasst. Für die Reduzierung der Kraftstoffverdampfung sind auf Grund eingeschränkter geometrischer Verbesserungsmöglichkeiten vorwiegend thermodynamische Optimierungsmaßnahmen auszunutzen. Hierzu kann im Tank zum einen der Druck erhöht und zum anderen die Temperatur verringert werden.

2.1.1 Druckerhöhung im Tank

Für eine Erhöhung des Tankdruckes ist es erforderlich, anstatt eines konventionellen offenen Tanks, einen Drucktank zu verwenden. Die geforderte Druckresistenz kann entweder durch Versteifungsmaßnahmen am bestehenden Kunststofftank oder durch den Einsatz von Metalltanks realisiert

¹ Engl.: computer-aided design (deut.: Computergestütztes Design)

² High-density polyethylene

werden, die auf Grund ihrer Materialeigenschaften höhere Druckbelastungen überstehen. In einem Drucktank erhöht sich bei einer Erwärmung des Behälters der Innendruck. Dieser setzt sich partiell aus dem Luftdruck und dem Dampfdruck des Kraftstoffes zusammen. Durch die Aufheizung des Tankinhalts in Form von Umgebungswärme setzt eine Expansion des Gasgemisches sowie eine mikroskopische Verdampfung des flüssigen Kraftstoffes an der Phasengrenze des Mehrphasengemisches ein. Dabei kollidieren bereits verdampfte Kraftstoffmoleküle mit der Tankwand und üben somit einen Druck auf die Behälterwand aus. Mit steigender Temperatur erhöht sich dieser Druck, der wiederum eine Kondensation der Kraftstoffmoleküle aus der Gasphase bewirkt. Erst wenn der Tank geöffnet wird, verdampft infolge der Gasexpansion wieder ein Teil des flüssigen Kraftstoffes. Aktuelle metallische Drucktanks werden üblicherweise auf einen Überdruck von etwa 350 mbar ausgelegt. Je nach Automobilhersteller unterscheiden sich dabei die Drucktankssysteme in Form und Material. Außer an konventionellen Drucktanks aus Stahl [12, 13] wird vermehrt an Hybridlösungen mit Kunststoffdrucktanks gearbeitet. Diese sind zwar z. B. lediglich auf ca. 150 mbar ausgelegt, jedoch mit zwei Adsorbern ausgestattet. Einen davon zur Speicherung von reinen Betankungsemissionen und einen zusätzlichen für die Aufnahme der Verdunstungsemissionen [14].

Neben dem entscheidenden Vorteil einer signifikanten Reduzierung der Kraftstoffdämpfe zeigen Drucktankssysteme wesentliche Nachteile. Da im Fall eines Überdruckes im Tank eine Befüllung nicht möglich ist, kann trotz des Einsatzes eines Drucktanks nicht auf einen Adsorber verzichtet werden. Demzufolge ist es erforderlich, den Tank während des Betankungsvorgangs zu entlüften. Hierzu sind zusätzliche Ventile und Sensoren zur Druckkontrolle gefordert. Diese lassen die Bauteilkosten ansteigen. Als weitere Nachteile sind die Fertigungs- und Materialkosten zu nennen. Die komplexen Tankgeometrien lassen sich mit metallischen Werkstoffen nur mit erhöhtem Fertigungsaufwand realisieren. Zudem sind für Metalltanks besondere Korrosionsanforderungen zu erfüllen, die aufwendige Beschichtungen nach sich ziehen. Hingegen sind Drucktanks aus Kunststoffen bzgl. ihres Materials meistens preiswerter, jedoch benötigen diese weitere Versteifungs- und Beschichtungsmaßnahmen. Diese bewirken wiederum eine Minderung des Füllvolumens. Hybridlösungen mit moderaten Kunststoffdrucktanks führen unmittelbar zu einer Gewichtszunahme und ggf. einer Verschärfung der Bauraumproblematik durch einen größeren oder zusätzlichen Adsorber. Der Einsatz von Drucktanks führt demnach zu einer Gewichtszunahme im Fahrzeug, die sich nachteilig in Leistung, Verbrauch und folglich in den Fahrzeugemissionen auswirken kann.

2.1.2 Temperaturabsenkung im Tank

Die Absenkung der Tanktemperatur erfordert es, die Wärmezufuhr aus der Umgebung in den Tank zu reduzieren oder den Tankinhalt abzukühlen. In diesem Zusammenhang bieten homogene und heterogene Tankisolationen ein wesentliches Potenzial zur Emissionsreduzierung. Von einer homogenen Isolation wird gesprochen, sofern das Tankmaterial selbst durch sein geringen Wärmeleitungskoeffizient einen Isolator darstellt. Als homogene Isolationsmaterialien dienen poröse, meist thermoplastische Kunststoffe, die einen hohen Inertgas-Einschluss besitzen. Derartige Materialien lassen sich üblicherweise durch ein Thermoplast-Schaum-Spritzgießen herstellen [15, 16]. Auf der anderen Seite weisen homogene Isolationen auf Grund ihrer Porosität und demnach geringen Dichte ein zusätzliches Leichtbaupotenzial auf [16]. Diese besitzen allerdings den Nachteil einer reduzierten mechanischen Materialstabilität, die allerdings im Hinblick auf Crash-Anforderungen im Tank als elementar eingestuft wird. Im Gegensatz zu homogenen Isolationen stellen heterogene Varianten ei-

ne externe Beschichtung der Tankwand mit isolativen Stoffen dar. In Tab. 2.1 sind dazu heterogene Isolationen zusammengetragen sowie bzgl. ihrer Verarbeitung und Wirtschaftlichkeit bewertet.

Tabelle 2.1: Vergleich von Tankisolationismaterialien bzgl. der Dichte ρ [kg m^{-3}] und des Wärmeleitungs-koeffizienten λ [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] mit dem Bewertungsindex: ++ (sehr gut), + (gut), 0 (neutral), – (nachteilig), – – (unzureichend).

Isolationsmaterial	ρ [kg m^{-3}]	λ [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	Verarbeitung	Kosten	Referenz
Polyurethan-Schaum	30 – 90	0,019 – 0,045	+	+	[17, 18]
Polyethylen-Schaum	25 – 120	0,040 – 0,044	+	0	[17, 19]
Polypropylen-Schaum	50 – 120	0,023 – 0,036	0	+	[17]
Polystyrol-Schaum	16 – 42	0,012 – 0,035	0	++	[17, 18, 20]
Aerogel	15 – 70	0,004 – 0,021	–	0	[21, 22]
Vakuum-Isolations-Paneel	65 – 130	0,0015 – 0,004	– –	– –	[23, 24]

Bezogen auf die Anwendung werden am häufigsten heterogene Isolatoren aus Kunststoffschäum verwendet, die durch chemisches oder physikalisches Aufschäumen mit Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff generiert werden. Ein günstiges Verhältnis zwischen hoher Isolationswirkung und geringem Verarbeitungsaufwand stellt der Polyurethan-Schaum dar. Dieser ist kostengünstig und besitzt gleichzeitig eine vergleichbar geringe Dichte, die gerade im Fahrzeugbau im Hinblick auf die Gewichtsreduzierung eine wichtige Rolle spielt. Noch geringere Dichten sowie Wärmeleitungskoeffizienten finden sich beim Polystyrol-Schaum, der sich allerdings bei komplexen Tankgeometrien nur schwer auf die Tankwand aufbringen lässt. Moderne High-Tech-Materialien wie Aerogele und Vakuum-Isolations-Paneele bestehen vorwiegend aus hochporösen Feststoffen und weisen dementsprechend die geringsten Wärmeleitungskoeffizienten auf. Aerogele sind offenporige Festkörper mit kleinster Feststoffdichte, die meist aus oxidierten Silikaten (SiO_2) zusammengesetzt sind [22]. Im Vergleich dazu weisen Vakuum-Isolations-Paneele höhere Dichten auf, besitzen jedoch das höchste Isolationspotenzial. Diese sind als Mehrschichtsystem mit einem evakuierten Kern aufgebaut, der mit offenporigen Kunststoffschäumen umhüllt sowie mit einer Aluminium-Verbundfolie abgedichtet ist [24]. Aerogele sowie Vakuum-Isolations-Paneele sind nach heutigem Technologiestand aufwendig in der Verarbeitung und aktuell unwirtschaftlich. Zudem stellt in diesen Varianten die geringe Formbarkeit eine bedeutende Einschränkung in der Isolierung komplexer Tankgeometrien dar.

Tankisolationen erfordern einen erhöhten Fertigungsaufwand. Zusätzlich muss sichergestellt sein, dass der Tank in regelmäßigen Abständen entlüftet wird, da es sonst zu einer Wärmeakkumulation und somit einer erhöhten Kraftstoffverdampfung kommt. Alternativ ist anstatt einer Isolation eine Kühlung des Kraftstoffes oder eine Kondensation des Kraftstoffdampfes denkbar. Hierzu sind bereits mehrere Schutzrechte angemeldet [25, 26]. Beide Methoden bedürfen allerdings eines kompletten Kühlkreislaufes, bestehend aus einem Kompressor, einer Drossel, Versorgungsleitungen sowie einem Wärmetauscher, der in das Tanksystem zu integrieren ist. Im besten Fall kann eine Anbindung an den Klima-Kühlkreislauf des Fahrzeuges realisiert werden. Dennoch sind hierzu zusätzliche Versorgungsleitungen in den Tank einzuführen, die wiederum weitere potenzielle Emissionsquellen darstellen.

2.2 Sekundärmaßnahmen zur Emissionsreduzierung

Sekundäre bzw. externe Optimierungsmaßnahmen beziehen sich auf die Effizienzsteigerung des Adsorbers zur Verbesserung der Kraftstoffdampfnachbehandlung. Konventionelle Adsorber bestehen in der Regel aus einem geometrisch komplexen Mehrkammersystem mit einer integrierten Aktivkohleschüttung und werden vereinfacht als Aktivkohlefilter bezeichnet. Das Gehäuse ist üblicherweise aus einem Kunststoff-Spritzgussteil mit Polyamid- oder Polypropylen gefertigt. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 2.2 eine CAD-Zeichnung eines realen Aktivkohlefilters aus einem Sportwagenfahrzeug [10] dargestellt.

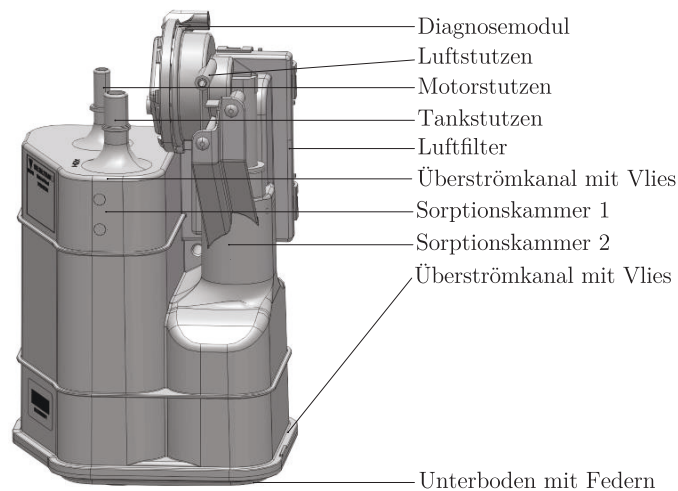


Abbildung 2.2: Modifizierte CAD-Zeichnung eines konventionellen Adsorbers mit einer Aktivkohleschüttung aus einem Porsche 911-Serienfahrzeug [10].

Deutlich zu erkennen ist ein Mehrkammersystem. Dieses setzt sich aus zwei getrennten Festbetten bzw. Sorptionskammern zusammen. An der rechten Sorptionskammer ist ein Luftfilter installiert, der das Festbett während des Spülvorgangs vor Verunreinigungen aus der Umgebung schützt. Über Metallfedern im Unterboden sind beide Sorptionskammern mit dem Gehäuse verspannt. In USA-Fahrzeugen ist im Vergleich zur EU-Variante ein zusätzliches Diagnosemodul für eine Dichtigkeitsprüfung angebracht. Hinsichtlich der Effizienzsteigerung im Sorptionsverhalten des Adsorbers und der damit verbundenen Einhaltung zukünftiger Emissionsgesetze, ist es erforderlich, die konventionellen Adsorber weiterzuentwickeln und folglich zu optimieren. Hierzu stehen grundsätzlich drei unterschiedliche Optimierungsmaßnahmen zur Verfügung: a) eine geometrische Optimierung durch Formänderung oder einer Mehrkammeranordnung der Sorptionskammern, b) eine Materialoptimierung anhand einer Auswahl von Adsorbentien mit höherem Sorptionspotenzial und c) die thermische Optimierung des Adsorbers infolge einer aktiven oder passiven Temperierung des Festbettes. Zudem besteht die Möglichkeit die einzelnen Sekundärmaßnahmen miteinander zu kombinieren. Die genannten Varianten werden in den nachstehenden Abschnitten im Einzelnen erläutert.

2.2.1 Geometrieoptimierung des Adsorbers

Die Geometrie ist entscheidend für die Arbeitskapazität (AKZ) eines Adsorbers. Nach heutigem Stand der Technik werden Adsorber als Mehrkammersysteme ausgeführt. Die Mehrkammeranordnung ermöglicht eine effektivere Verteilung der Fluidströmung an die Randzonen der Festbetten, die ansonsten in Einkammersystemen mit gleichem Volumen nur bedingt erreichbar sind. Als Trennwand zwischen beiden Festbetten dient dabei eine mit dem Gehäuse verbundene Kunststoffplatte. Gleichzeitig besitzen Mehrkammersysteme den Vorteil, Emissionen, die durch eine Diffusion der Kraftstoffmoleküle innerhalb der Partikelschüttung auftreten und somit zum Adsorberausgang gelangen können, deutlich zu reduzieren. Entscheidend ist dabei das Längen-zu-Breite-Verhältnis bzw. Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis in zylindrischen Adsorbern, das in der Literatur optimalerweise mit einem Wert von 3,5–5 pro Sorptionskammer angegeben wird [27, 28]. In dieser Variante sind die zuvor erläuterten diffusionsbedingten Emissionen am geringsten. Zylindrische Adsorbergeometrien bewirken eine Verbesserung der Strömungs- und Diffusionseigenschaften des Kraftstoffdampfes, die in Bezug auf die Sorptionsfähigkeit von hohem Vorteil sind. Diese idealisierte Form kann jedoch auf Grund der begrenzten Bauraummöglichkeiten im Fahrzeug nur sehr selten eingehalten werden. Folglich weichen reale Adsorbergeometrien von der idealen Zylinderform ab, sodass es oftmals zu einer konischen oder trapezförmigen Auslegung dieser Behälter kommt – vgl. Abb. 2.2. Diese Bauweise wirkt sich negativ auf das Sorptionsverhalten aus und vermindert dementsprechend die Beladungskapazität des Adsorbers.

2.2.2 Materialoptimierung des Adsorbers

Die größte Limitierung in Bezug auf die AKZ eines Adsorbers stellt der chemische Sorptionsspeicher, demnach das Adsorbens selbst, dar. Da der Kraftstoffdampf nicht allein aus kurzkettigen, sondern zum Teil auch aus langkettigen und sterischen Molekülen zusammengesetzt ist [29], spielt die Adsorbensstruktur (Porengröße, Porosität) bzgl. der Kraftstoffdampfsorption im Adsorber eine elementare Rolle. Die theoretisch maximal mögliche Sorptionskapazität wird durch die Anzahl an freien Oberflächenplätzen eines Adsorbens festgelegt und ist folglich durch die Wahl des Adsorbens eingeschränkt. Mit zunehmender Porosität steigt üblicherweise auch die aktive Oberfläche [30–32]. Dies gilt jedoch mit der Einschränkung, dass die Oberflächenzentren in ihrem Wechselwirkungsverhalten gleich bleiben. Die Geschwindigkeit der Ad- und Desorption (Sorptionsrate) ist wiederum eine Funktion der Porengröße. Kleine Poren sind für eine hohe Sorptionsmenge vorteilhaft, wobei hingegen große Poren die Sorptionsrate erhöhen [30, 33]. Auf Grund dieser Tatsache sind Adsorbentien mit einer optimierten Porenverteilung zu wählen. Die materialspezifische Aktivität (Sorptionsfähigkeit) wird durch die molekularen Wechselwirkungskräfte der Repulsion und Attraktion zwischen dem Adsorptiv (wie z. B. Kraftstoffdampf) und dem Adsorbens bestimmt. Je nach Polarität des Materials variiert die Intensität dieser Wechselwirkungen. Generell gilt, dass hydrophobe Adsorptive mit hydrophoben Adsorbentien am intensivsten wechselwirken – ein umgekehrtes Verhalten zeigen hydrophile Substanzen. Da Kraftstoffdampf ottomotorischer PKW größtenteils unpolar ist, kommen hierzu primär hydrophobe Adsorbentien in Frage. Zusammenfassend sind im Hinblick auf die Kraftstoffdampfnachbehandlung in PKW-Adsorbern primär hydrophobe Adsorbentien mit einer hohen Porosität sowie Aktivität am besten geeignet.

2.2.3 Thermische Optimierung des Adsorbers

Die maximale AKZ eines Adsorbers ist durch dessen chemischen Sorptionsspeicher und folglich das Adsorbens limitiert. Diese Speicherfähigkeit kann allerdings während praxisrelevanter Betriebsbedingungen eines Adsorbers nur im seltensten Fall erreicht werden. Das Ad- und Desorptionspotenzial ist primär von der Temperatur sowie dem anliegenden Druck und sekundär von dem Beladungszustand des Festbettes abhängig. In technisch relevanten PKW-Adsorbern treten verhältnismäßig geringe Druckänderungen auf. Zudem wird der Beladungszustand vorwiegend durch die Betriebsbedingungen im TES bestimmt. Beide Parameter sind folglich nur bedingt regelbar. Infolgedessen konzentriert sich die thermische Adsorberoptimierung auf die Festbetttemperatur, die eine vergleichsweise einfache Regelgröße darstellt. Während der Ad- und Desorptionsprozesse tritt im Festbett eine Wärmetönung auf, die unmittelbar zu einer Selbsthemmung der Sorption führt. Dennoch lässt sich die AKZ während der Sorption durch thermische Maßnahmen signifikant erhöhen. Dazu muss die exotherme Adsorption gekühlt und umgekehrt die endotherme Desorption beheizt werden. Eine Temperierung kann entweder aktiv oder passiv erfolgen. Unter einer aktiven Temperierung wird im Folgenden ein induzierter Wärmeaustausch im Adsorber durch eine externe Energiezufuhr verstanden. Aktive Optimierungsvarianten können zusätzlich in konvektive Kühl- und Heizmaßnahmen sowie thermoelektrische Wärmeübertragungsprozesse unterteilt werden. Im Fall einer passiven Temperierung findet der Wärmeaustausch hingegen allein durch Ausnutzung der sich im Adsorber ergebenden Prozesswärmen statt. Der passive Wärmeaustausch kann bspw. durch Latentwärmespeicher aus anorganischen oder organischen Phasenwechselmaterialien (PCM) realisiert werden. Zur Veranschaulichung der Wirkungsweisen in den einzelnen thermischen Optimierungsmethoden sind diese in Abb. 2.3 in Form einer schematischen Adsorberskizze visualisiert.

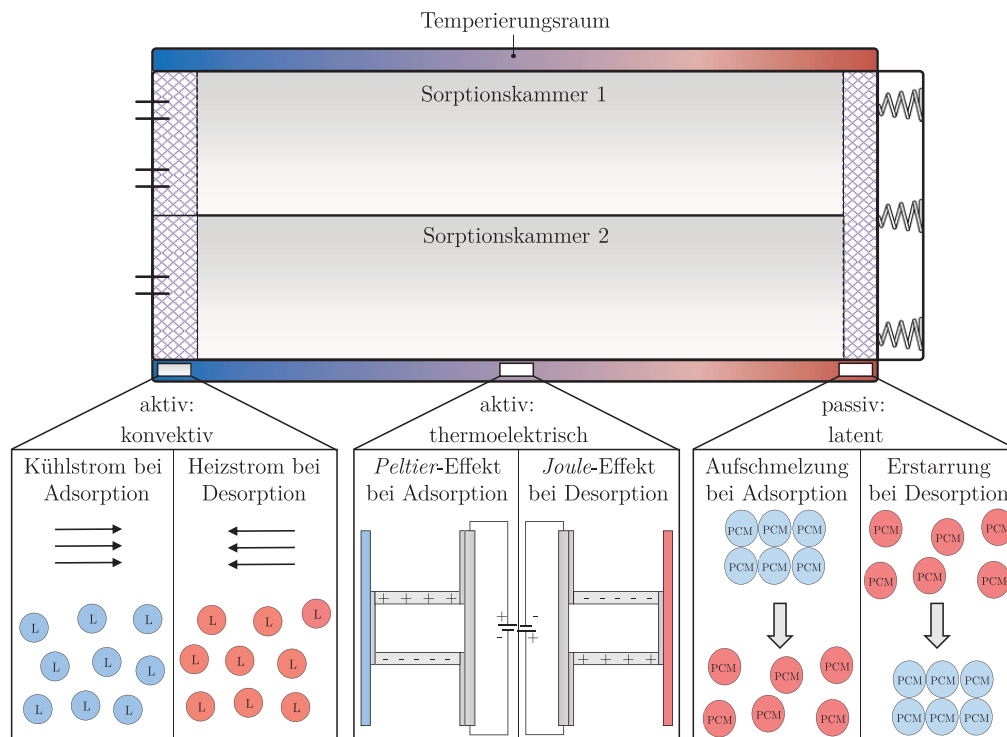


Abbildung 2.3: Schematische Skizze thermischer Optimierungsmaßnahmen am Adsorber, beispielhaft in Form eines Temperierungsraumes um die Sorptionskammern.

Aktive Temperierung

Eine Analyse des Wärmehaushaltes eines Fahrzeuges ergibt, dass darin konvektive Kühl- und Heizkreisläufe vorhanden sind, die ein Potenzial zur Adsorbertemperierung darstellen. So sind bspw. die Klimaanlage sowie der Motor in einem Kühlkreislauf, bestehend aus einem flüssigen Kältemittel, integriert. Der Motorblock wird zusätzlich durch eine konvektive Frischluftanströmung mit einem Radialventilator gekühlt. Ferner sind in Hybridfahrzeugen weitere Kühlkreisläufe für die Batteriekühlung installiert. Auf der anderen Seite stehen ebenfalls nutzbare Wärmequellen zur Verfügung. Ein Beispiel hierfür ist der mit heißen Motorabgasen durchströmte Abgasstrang – siehe dazu auch [34, 35]. Aus theoretischer Sicht lässt sich der Adsorber mit einem Anschluss an die genannten Kühl- und Heizströme des Fahrzeuges koppeln und folglich temperieren. Dabei ist es möglich, den Adsorber mit einem Temperierungsraum in Form eines Doppelmantels auszustatten, in dem das Kühl- oder Heizmedium durchströmt. Wie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt, können die Sorptionskammern über einen anliegenden Temperierungsraum mit einer konvektiven Gasströmung abgekühlt oder aufgeheizt werden. Als konvektive Wärmeaustauschprozesse sind an der Stelle unterschiedliche Varianten denkbar. Für eine Kühlung des Adsorptionsprozesses kann der kalte Fahrtwind oder flüssiges Kühlmittel aus dem Klimakreislauf bezogen werden. Hinsichtlich einer Aufheizung des Desorptionsprozesses ist es vorstellbar über einen Bypassstrom am Abgasstrang des Fahrzeuges heiße Motorabgase in den Adsorber zu leiten. Der Vorteil dieser Maßnahmen liegt in der Ausnutzung bereits vorhandener energetischer Quellen und Senken im Fahrzeug. Dem gegenüber stehen eine Reihe praktischer und wirtschaftlicher Nachteile. Zum einen erfordern diese Methoden einen hohen Energiebedarf und eine zusätzliche, aufwändige Peripherie, die wiederum ein Mehrgewicht darstellt. Gleichwohl ist zu gewährleisten, dass genügend Leistungsüberschuss während des Fahrbetriebs vorhanden ist, um den Adsorber mit der geforderten Kühl- oder Heizleistung zu versorgen. Aktuell ist kein Anwendungsfall bekannt, in dem der Adsorber zur Kraftstoffdampfnachbehandlung durch eine aktive konvektive Temperierung optimiert wird.

Im Gegensatz zu der konvektiven Strategie lässt sich der Adsorber mittels thermoelektrischer Kühlung/Heizung ohne aufwendige Umbaumaßnahmen und ohne eines relevanten Zusatzgewichtes temperieren. Die bekanntesten thermoelektrischen Wärmetauscher sind die nach *Jean Peltier* benannten *Peltier*-Elemente. Hierbei wird das physikalische Phänomen ausgenutzt, dass beim Anlegen einer elektrischen Spannung an zwei miteinander verbundenen elektrischen Leitern mit unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit infolge des Stromflusses eine Temperaturdifferenz entsteht [34]. Diese induziert wiederum einen Wärmefluss, wodurch eine Seite des Materials abkühlt und die andere sich erwärmt. Ein derartiger Prozess entspricht dem thermodynamischen Prinzip einer elektrischen Wärmepumpe [36, 37]. Da jedoch nicht nur die elektrische Leitfähigkeit, sondern auch die Wärmeleitfähigkeit in elektrischen Leitern hoch ist, wird der genannte Wirkungsmechanismus bei höheren Strömen durch den Effekt der irreversiblen *Joule'schen*-Wärme überlagert. Infolgedessen sind heutzutage meist n- und p-dotierte Halbleiter aus Bismuth-Tellurid oder Silizium-Germanium im Einsatz, die über einen sehr guten elektrischen Leiter wie Kupfer miteinander verbunden sind [36]. Der Vorteil von *Peltier*-Modulen liegt in der Möglichkeit der Wärmeübertragung ohne mechanisch bewegliche Bauteile oder Kühlmittel und ihrer sehr kompakten Bauform. Ein Nachteil ist hierbei der geringe Wirkungsgrad im Kühlprozess. Dieser berechnet sich aus dem Quotienten der zugeführten Wärme (Kühlleistung) zur eingetragenen elektrischen Leistung und liegt bei lediglich 5 – 15 % [38]. Für die Kühlung des Adsorbers scheidet das *Peltier*-Element bedingt durch sein geringen Wirkungsgrad aus.

Eine weitere Option zur thermischen Adsorberoptimierung im Desorptionsprozess stellt der Einsatz einer elektrischen Widerstandsheizung dar. Das Wirkprinzip basiert auf der Umwandlung elektrischer in thermische Energie durch den *Ohm'schen* Widerstand eines elektrischen Leiters. Während des Ladungstransportes im Leitermaterial entsteht durch innere Reibung eine dissipative *Joule*-Wärme, die als Heizwärme weiterverwendet werden kann. Herkömmliche elektrische Heizer sind mit einer Sicherheitselektronik ausgestattet, um eine thermische Überhitzung des Leiters zu unterbinden. Hinsichtlich der Verhinderung einer aufwendigen Regelung wird im Anwendungsfall des Adsorbers auf Heizelemente mit einem sog. positiven Temperaturkoeffizient (PTC³) zurückgegriffen [39]. PTC-Elemente zeichnen sich dadurch aus, dass beim Erreichen einer bestimmten Grenztemperatur (*Curie*-Punkt) das ferromagnetische Verhalten eines elektrischen Leiters in ein paramagnetisches übergeht. Dadurch fällt die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ab [40], wodurch sich der innere Widerstand des Materials sprunghaft erhöht. Infolge einer Änderung der magnetischen Materialeigenschaften tritt ein enormer elektrischer Leistungsabfall [40, 41] und somit eine Selbsthemmung ein, die ein thermisches Durchgehen des PTC-Elementes verhindert. Als PTC-Module werden zumeist in Reihe geschaltete Halbleiter mit polykristallinen Keramiken aus Barium-Titanat oder Polymerkompositen verwendet, die ein Design der Grenztemperatur erlauben [42]. PTC-Heizungen weisen den entscheidenden Nachteil auf, lediglich während des Fahrbetriebs zu funktionieren und benötigen daher eine externe Energiezufuhr. Zudem muss anhand zusätzlicher Sicherheitsmaßnahmen sichergestellt werden, dass es zu keiner Entzündung des Kraftstoffdampfes im Adsorber durch Funkenbildung in der Elektronik des Heizelementes kommt.

Passive Temperierung

Eine passive Temperierung des Adsorbers lässt sich durch den Einsatz von Latentwärmespeichern bzw. PCM realisieren, die eine Speicherung thermischer Energie ermöglichen. Bereits in den 1970er-Jahren begann im Rahmen zunehmender Energiesparmaßnahmen und dem steigenden Bewusstsein zur rationalen Energienutzung, die Erforschung von Latentwärmespeichern [43]. Hierbei wird der Effekt des reversiblen latenten Phasenübergangs eines PCM ausgenutzt, der eine zeitversetzte Aufnahme bzw. Freisetzung verhältnismäßig hoher Wärmemengen in einem bestimmten Temperaturintervall ermöglicht. Mit Erwärmung eines festen PCM findet beim Erreichen des Schmelzpunktes eine Aufschmelzung unter Aufnahme von Schmelzwärme statt. Umgekehrt dazu wird bei der Erstarrung des PCM durch den stattfindenden Verfestigungsprozess Kristallisationswärme wieder frei. Prinzipiell können alle Materialien, die einen Phasenwechsel zeigen (z. B. Wasser), als Speicher für Latentwärme eingesetzt werden. Nicht nur der Phasenübergang fest/flüssig, sondern auch flüssig/gasförmig ist möglich. Einerseits ergeben sich beim Wechsel des Aggregatzustandes von flüssig zu gasförmig höhere Energiedichten, andererseits ist die damit verbundene hohe Volumenausdehnung für praktische Zwecke, gerade in Hinblick auf die Adsorbentemperierung, ungeeignet. Aus diesem Grund werden im Folgenden ausschließlich PCM mit einem Phasenwechsel fest/flüssig betrachtet. In den letzten Jahren intensivierten sich hierzu Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, mit dem Ergebnis kommerziell verfügbarer und wirtschaftlicher Latentwärmespeicher. Zu den wichtigsten Arbeiten zählen dabei *Sharma et al.* [44], *Abhat* [45], *Pielichowska & Pielichowski* [46], *Jankowski & McChuskey* [47], *Zhou* [48], *Rathod et al.* [43] sowie *Kenisarin & Mahkamov* [49]. Als Hauptproduzenten und Lieferanten lassen sich an der Stelle Firmen wie Rubitherm Technologies GmbH, BASF, Cristopia, TEAP, EPS Ltd., Climator und Merck nennen [50, 51].

³ Engl.: positive temperature coefficient

Je nach Art und Ausführung können PCM in einem nahezu frei wählbaren Temperaturbereich zwischen -2°C und über 1000°C eingesetzt werden. Einen ausführlichen Überblick bieten an der Stelle die Recherchearbeiten von [46, 47, 49]. Dementsprechend zahlreich sind die Auswahlmöglichkeiten potenzieller PCM und deren Einsatzgebiete. Hauptanwendungsfelder sind die Solarbranche zur Wärmespeicherung in Solarmodulen [44, 46, 52], die Bauindustrie für eine tageszyklische Temperierung von Gebäuden [44, 48, 52], die Klimatisierungstechnik [46, 53], die Energietechnik zur Pufferspeicherung (z. B. von Spitzenlast) sowie neuerdings die Automobilindustrie für die Kühlung oder Beheizung von Bauteilkomponenten [47, 53]. Zudem ist eine passive Temperierung im Adsorber durch den Einsatz von PCM vorstellbar – vgl. Abb. 2.3.

Gegenüber der Maßnahme einer aktiven Adsorbentemperierung überwiegen die Vorteile eines passiven Temperierungskonzeptes durch den Einsatz von PCM. Eine Zunahme an Schutzrechten in Bezug auf die effektive Nachbehandlung von Kraftstoffdämpfen in einem Adsorber in Kombination mit Latentwärmespeichern bestätigt die aktuelle Forschung und Entwicklung in diesem Einsatzgebiet [54–57]. Die Entwicklung einer thermischen Adsorbentemperierung durch PCM mit der dazugehörigen Bewertung dieses Konzeptes bzgl. der Effizienzsteigerung im Sorptionsverhalten des Adsorbers, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2.3 Methodische Ansätze für ein effektives Kraftstoffdampfmanagementmodell

Als Ergebnis der Bewertung unterschiedlicher Optimierungsmethoden für ein effektives Kraftstoffdampfmanagement in PKW geht ein zylinderförmiger Mehrkammeradsorber mit zwei Festbetten, bestehend aus einem unpolaren Adsorbens sowie einem Latentwärmespeicher zur passiven Adsorbentemperierung, hervor. Hinsichtlich der Ausnutzung potenzieller Leerräume, die sich nicht mit einem Adsorbens befüllen lassen, wird die klassische Trennwand (aus Kunststoff) zwischen beiden Festbetten durch eine dünnwandige PCM-Kammer mit einem integrierten Latentwärmespeicher ersetzt. Durch diesen Aufbau bleibt die maximal mögliche Adsorbensmasse erhalten und die AKZ des Adsorbers kann zusätzlich durch einen latenten Phasenwechsel im PCM thermisch erhöht werden. Für die Entwicklung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells ist es erforderlich, neben der Kraftstoffverdampfung im Tank und den Sorptionsprozessen im Adsorber auch den latenten Phasenübergang im PCM abzubilden. Dazu sind bestimmte Methoden und Modellansätze mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad anzuwenden. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten durch eine Gegenüberstellung aktueller Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ausgewählt, die zur Beschreibung der erwähnten multiphysikalischen Prozesse relevant sind. In diesem Zusammenhang erfolgt gleichzeitig eine Abgrenzung der vorliegenden Dissertation zu bisherigen Literaturquellen. Dabei wird aufgezeigt, dass die bereits bekannten Veröffentlichungen zur Beschreibung und Modellierung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagements unzureichend sind.

2.3.1 Wissensstand zur Kraftstoffverdampfungsmodellierung

Bevor die Nachbehandlung des Kraftstoffdampfes im Adsorber optimiert werden kann, ist im ersten Schritt die generierte Kraftstoffdampfmenge im Tank und somit die Beladungsmenge im Adsorber

zu bestimmen. Diese fällt je nach Betriebsbedingungen im TES unterschiedlich aus. Die Adsorberanforderungen variieren dabei innerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Prüfscenarien in Abhängigkeit des jeweiligen Marktes sowie Fahrzeugtyps [8]. Dabei darf lediglich ein sehr begrenzter bis kein Anteil an Kraftstoffdampf aus dem Adsorber in die Umgebung austreten. Da das TES ein offenes System darstellt, kann der Tankdruck näherungsweise als konstant angenommen werden. Infolgedessen verdunstet bei der Aufheizung des Tankinhalts zur Einhaltung des isobaren Zustandes eine bestimmte Menge an Kraftstoffdampf. Die entweichende Dampfmenge aus dem Tank ist äquivalent zur Zulaufmenge im Adsorber. Auf Grund dessen ist die realitätsnahe Abbildung der Kraftstoffdampfproduktion unter anwendungsrelevanten Prüfbedingungen, in Hinblick auf die Entwicklung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagements, der erste elementare Aufgabenpunkt. Da der Adsorber über die Entlüftungsleitung unmittelbar mit dem Kraftstofftank verbunden ist, variieren die Betriebsbedingungen im Adsorber direkt abhängig von der Menge sowie dem energetischen Zustand des Kraftstoffdampfes im Tank. Um die entscheidende Frage zu beantworten, in welchem Maß während des typischen Betriebes von PKW-Adsorbern Kraftstoffdampf entsteht, ist es unumgänglich, zunächst die im Tank stattfindende Kraftstoffdampfgenerierung zu berechnen. Dazu werden nachstehend relevante Forschungsarbeiten wertend gegenübergestellt und daraus ableitend ein eigener Modellansatz für die Abbildung der Kraftstoffverdampfung vorgestellt.

Zu einer der frühesten veröffentlichten Arbeiten zum Thema Kraftstoffdampfgenerierung zählen die Untersuchungen von *Wade* [58] aus dem Jahr 1967. Darin wird im ersten Schritt durch experimentelle Verdampfungsanalysen verschiedenster Kraftstoffe eine Abhängigkeit des Kraftstoffdampfdrucks von bestimmten Betriebsparametern nachgewiesen, die eine Verdampfungsneigung charakterisieren. Im zweiten Schritt erfolgt darauf aufbauend die Herleitung einer semi-empirischen Dampfdruckgleichung für unterschiedliche Kraftstoffzusammensetzungen. Diese Abhängigkeit in der Kraftstoffart wird darin über den sog. *Reid*-Dampfdruck (RVP⁴) realisiert, der den Dampfdruck eines Kraftstoffgemisches bei 100 °F bzw. 37,8 °C und damit einen stoffspezifischen Parameter zur Verdampfungsneigung wiedergibt. Neben dem RVP als Funktionsparameter bestätigt *Wade* auch eine Abhängigkeit des Kraftstoffdampfdruckes von der Tankgeometrie sowie der minimalen und maximalen Betriebstemperatur [59, 60]. Durch Kenntnis dieser Modellparameter und der Annahme eines Phasengleichgewichtes in jedem infinitesimalen Schritt einer Temperaturänderung (während der Kraftstoffaufheizung) resultiert daraus, nach Anwendung des idealen Gasgesetzes, eine Funktion zur Berechnung von Verdunstungsemissionen. Zwar führt *Wade* [58], unter anderem in gleicher Weise auch *Koehl* [61], in seiner Arbeit Siedeanalysen durch, jedoch dienen diese zur Charakterisierung der Kraftstoffe ohne dabei eine Bestimmungsgleichung für die Siedemenge abzuleiten. Limitierungen zeigen beide Modelle für alkoholhaltige Kraftstoffe. Hierbei müssen neue Koeffizienten der Dampfmengegleichung durch zusätzliche Verdampfungsanalysen bestimmt werden. Dennoch wurde die *Wade*-Gleichung auf Grund positiver Validierungsergebnisse für alkoholfreie Kraftstoffe in Emissionsprüfungen amerikanischer Umweltbehörden mindestens bis zum Jahr 2005 angewendet [62]. Andere Arbeiten wie die von *Samulski* [63], welche die *Wade*-Gleichung aufgreifen, weisen jedoch größere Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten auf.

Zwanzig Jahre nach der Veröffentlichung von *Wade* präsentieren *Darlington et al.* [64], ausgehend von Verdampfungsstudien, eine durch Kurvenregression ermittelte empirische Gleichung für die Abbildung der Kraftstoffverdunstung im Tank. Anhand einer Polynomfunktion zweiten Grades, in Abhängigkeit von der Temperatur im Tank sowie der Umgebung, kann damit die generierte Dampfmenge für Kraftstoffe mit einem RVP unter 70 kPa angemessen repräsentiert werden. Für höhere

⁴ Engl.: Reid vapor pressure

Dampfdrücke zeigt das Modell zunehmende Abweichungen. Wie bereits durch *Wade* bestätigt, hängt die Dampfproduktion im Allgemeinen exponentiell von der Temperatur ab und kann nur für Kraftstoffe mit geringem RVP durch einen quadratischen Dampfdruckverlauf angenähert werden. Diese Modellgleichung ist indessen für unterschiedliche alkoholfreie Kraftstoffe anwendbar, allerdings mit der Einschränkung eines vordefinierten Gasvolumens im Tank. Damit ist dieser Ansatz nicht direkt auf anders dimensionierte Tanksysteme übertragbar. Die Forschungsarbeiten von *Reddy* [65–67], die bereits im selben Jahr wie in *Darlington et al.* [64] und bis zu drei Jahre später erschienen sind, stellen bis heute die am häufigsten angewendeten Modelle zur Kraftstoffdampfgeneration in Tanksystemen dar. Diese werden unter anderem in den USA für Prüfzyklen zur Luftreinhaltung für die Abschätzung der Adsorberkapazität [68, 69] eingesetzt. Basierend auf umfassenden Experimenten für die Charakterisierung alkoholfreier sowie alkoholhaltiger Kraftstoffe erstellt *Reddy* ein Ersatzkraftstoffmodell aus bis zu 37 Komponenten, das die Basis zur Berechnung des Dampfdruckes verschiedener Kraftstoffsysteme bildet [65]. Zur Bestimmung des Dampfdruckes sowie des Phasengleichgewichtes wird darin, entgegen bisheriger Arbeiten, erstmals mit realen Fluiden gerechnet [67]. Die Dampfphase ist über eine kubische Zustandsgleichung und die Flüssigkeitsphase in Form einer Gruppenbeitragsmethode (G^E -Ansatz) abgebildet. Mit Hilfe der daraus resultierenden Realgasfaktoren wird eine mathematische Gleichung für die Berechnung der Verdunstungsmenge hergeleitet. Die darin enthaltenden Modellparameter sind durch zahlreiche Verdampfungsexperimente bestimmt, sodass als Ergebnis eine vom RVP, der minimalen und maximalen Tanktemperatur im Zyklus sowie des Gasvolumens im Tank abhängige semi-empirische Dampfmengefunktion resultiert. Hierdurch ist es möglich die Dampfmenge – ähnlich wie bei *Wade* [58] – für verschiedene Tankformen mit unterschiedlichen Kraftstoffsorten zu bestimmen.

In der Veröffentlichung von *Reddy* aus dem Jahr 2010 [70] wird das zuvor genannte Kraftstoffverdampfungsmodell auf die Dampfgeneration während der Befüllung des Tanks erweitert sowie zwei Jahre später in weiteren Publikationen [71, 72] auch die Anwendung des ursprünglichen *Reddy*-Modells auf aktuelle Prüfzyklen der Euro 5-Norm hinsichtlich einer Abschätzung der Adsorberkapazität präsentiert. Zwar bestätigt *Reddy* selbst eine sehr gute Modellübereinstimmung mit Experimenten, dennoch zeigen darauf aufbauende Studien von *Samulski* [63], *Yamada* [73] wie auch *Mellios et al.* [74, 75] je nach Fahrzeug und Kraftstoffsorte, sichtbare Modellabweichungen. In *Mellios et al.* [74, 75] wird das Kraftstoffverdampfungsmodell nach *Reddy* genutzt, um darauf aufbauend ein empirisches Modell zur Bestimmung der zyklusbedingten Verdunstungsemissionen eines Gesamtfahrzeuges sowie des Beladungs- und Regenerationsverhaltens im Adsorber abzubilden. Aus der Auswertung weiterführender Studien für verschiedene Fahrzeugtanks ergeben sich mit dieser Methode teilweise sehr gute Validierungsergebnisse für alkoholfreie Kraftstoffe. Je nach Alkoholgehalt der Kraftstoffe müssen in der Dampfmengegungleichung nach *Reddy* die Modellkoeffizienten neu angepasst werden [68], d. h. dieses Modell ist auf bestimmte Kraftstoffsorten anwendbar und kann nicht ohne weitere Versuchsreihen auf neuartige Kraftstoffe übertragen werden – siehe dazu [76].

Ein erstes detailliertes Berechnungsmodell zur Abbildung des gesamten Kraftstoffdampfmanagements im TES stellt *Lavoie* in seiner Publikation aus dem Jahr 1998 [77] vor. Darin beschreibt er nicht nur den Verdampfungsprozess durch Verdunstung, sondern berücksichtigt auch den Siedevorgang im Kraftstoff. Über eine Massenbilanz zwischen dem Tank und dem Adsorber werden, unter Verwendung eines Adsorbermodells aus einer vorherigen Arbeit [78], Aussagen über die Sorptionsmengen im Adsorber getroffen. Auf Grundlage des *Wade*-Modells [58] erfolgt zunächst die Herleitung einer semi-empirischen Gleichung in Bezug auf die Bestimmung des Kraftstoffdampfdruckes, deren Koeffizienten durch experimentelle Auswertungen ermittelt sowie validiert sind. Wichtig ist

an dieser Stelle anzumerken, dass diese Funktion zusätzlich vom Massenanteil der verdampften Siedemenge abhängt. Infolgedessen kann im Anschluss – unter der Annahme einer idealen Mischung – durch Verwendung des idealen Gasgesetzes die Dampfmenge bestimmt werden. Der Siedeprozess wird mit einem linearen Triebkraftansatz beschrieben, welcher neben einem konstanten Stoffübertragungskoeffizient als Triebkraft die Differenz zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck und dem aktuellen Dampfdruck des Kraftstoffes beinhaltet. Der Modellansatz nach *Lavoie* benötigt neben den zuvor erwähnten Eingangsgrößen (Kraftstoffdampfdruck, Tanktemperatur, etc.) zusätzliche Wärme- und Stoffübertragungskoeffizienten, die als konstant angenommen sind. Dieser Sachverhalt limitiert das Anwendungspotenzial dieses Modells. Für Temperaturen unter dem Siedepunkt zeigt sich mit Kraftstoffen geringer oder mäßiger Flüchtigkeit mit einem RVP unter 60 kPa eine zufriedenstellende Modellvalidierung. Darüber hinaus kann der *Lavoie*-Ansatz durchaus für erste Abschätzungen der Verdampfungsmenge genutzt werden.

Nach Auswertung der vorgestellten Methoden und Modellansätze lässt sich zusammenfassen, dass der erste Schritt für die Berechnung der Kraftstoffgeneration im Tank die Durchführung einer Kraftstoffanalyse ist, die wiederum zur Ermittlung des Dampfdruckes bzw. der Erstellung einer hierzu semi-empirischen Gleichung notwendig ist. Um nicht nur chemisch ähnliche Kraftstoffe, sondern anderweitige Kraftstoffsorten abzubilden, müssen entweder jeweils neue Modellkoeffizienten durch Kurvenregressionen an experimentellen Daten bestimmt werden oder unterschiedliche Kraftstoffzusammensetzungen bekannt sein. Gleichzeitig ist es entscheidend, die Phasengleichgewichte mit Modellansätzen für reale Fluide zu berechnen, um damit eine in sich physikalisch konsistente mathematische Gleichung zur Berechnung der Kraftstoffdampfmenge entwickeln zu können. Alternativ sind aufwendige und vielfach durchzuführende Verdampfungsexperimente erforderlich. Für die vorliegende Arbeit wird aus den gewonnenen Erkenntnissen des Literaturvergleichs die Kraftstoffdampfgeneration im Tank durch reale Fluidmodelle in Form von Zustandsgleichungen bzw. Gruppenbeitragsmethoden repräsentiert. Ferner wird eine thermodynamische Stoffdatenbank generiert, die es erlaubt unterschiedlichste Kraftstoffe aus bis zu 114 Komponenten hinreichend genau zusammenzustellen, ohne dabei pro Kraftstoff die Modellparameter der Kraftstoffverdampfungsrechnung durch Validierungen mit experimentellen Daten anzupassen.

2.3.2 Wissensstand zur Adsorbermodellierung

Mit der Abbildung der Kraftstoffdampfproduktion im Tank sind die Zulaufbedingungen für den Adsorber definiert. Der nächste Schritt besteht in der Modellierung der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber. Dazu ist ein geeignetes Adsorbermodell aufzustellen, das die zu untersuchenden Sorptionsprozesse qualitativ und quantitativ mit einer zufriedenstellenden Modellgenauigkeit wiedergibt. Für eine Modellierung des Festbettadsorbers finden sich in der Literatur mehrere Modellansätze und Lösungsmethoden. Bezüglich dieser Thematik gehören zu den am meisten zitierten Literaturquellen die Fachlektüren von *Kast* [30], *Bathen* [33], *Ruthven* [79], *Tien* [31], *Mersmann et al.* [80] *Schlünder & Tsotsas* [81] sowie *Schönbucher* [32]. Aus diesen geht hervor, dass die dynamischen Sorptionsprozesse in einem Adsorber zeit- und ortsabhängig sind und durch das Stoffsystem, die Thermodynamik der Sorption sowie die dazugehörigen Wärme- und Stofftransportvorgänge bestimmt werden. In Abb. 2.4 ist dazu eine Klassifizierung verschiedener Modellansätze bzgl. der Adsorbermodellierung gezeigt, die in den entsprechenden Fachlektüren empfohlen und angewendet sind. Diese werden im Folgenden anhand einer Gegenüberstellung aktueller Forschungsarbeiten diskutiert.

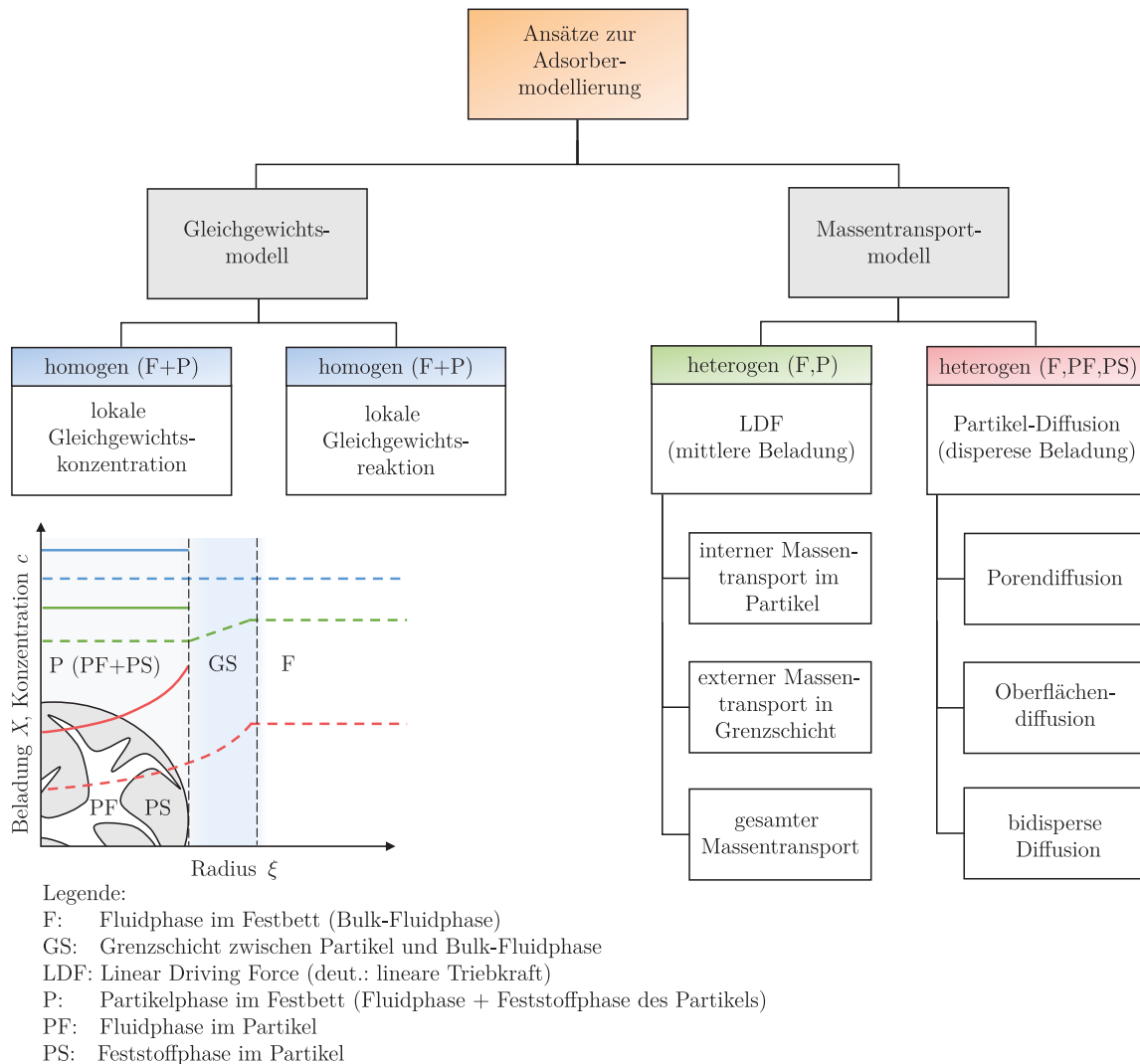


Abbildung 2.4: Klassifizierung von Modellansätzen zur Adsorbermodellierung.

Isotherme Modelle setzen voraus, dass keine Temperaturgradienten im Adsorber vorhanden sind und demnach Wärmetransportwiderstände entfallen. Diese Annahme entspricht einem sofortigen Wärmeaustausch zwischen dem Adsorber und seiner Umgebung, sodass die während der Ad- oder Desorption umgesetzten Reaktionswärmen im Adsorber sofort ab- bzw. zugeführt werden. In der Praxis ist dieser Betriebszustand nicht realisierbar, jedoch kann ein isothermer Ansatz für stark verdünnte Fluidgemische mit geringer Sorptionsenthalpie als Näherung angenommen werden [32]. In PKW-Adsorbern herrschen für gewöhnlich hohe Adsorptivkonzentrationen [78, 82–84], dementsprechend ist hierbei ein nicht-isothermer Modellansatz zu wählen. Adsorbermodelle lassen sich in grundsätzlich in die Klassen der Gleichgewichts- und Massentransportmodelle aufteilen. In beiden Varianten wird über Sorptionsisothermen ermittelt, unter welchem Adsorptivpartialdruck eine bestimmte Adsorptivmenge am Adsorbens maximal adsorbiert werden kann. Gleichgewichtsmodelle setzen stets ein thermodynamisches Gleichgewicht voraus, sodass zu jeder Zeit die Konzentration, Temperatur sowie der Druck im System konstant bleibt. Gleichgewichtsmodelle sind folglich isotherm und weisen eine homogene Phase, bestehend aus Partikeln und einer umgebenden Bulk-Fluidphase, auf. Im Gegensatz dazu werden in Massentransportmodellen innerhalb der jeweiligen Phasen Wärme- und Stofftransportwiderstände berücksichtigt. Diese stellen eine Limitierung der thermodynamisch maximal erreichbaren Sorptionskapazität dar. Auf Grund dessen

wird in Gleichgewichtsmodellen von einem unendlich hohen Wärme- und Stofftransport ausgegangen, indem keine Transportwiderstände im Fluid und der dispersen Partikelphase auftreten. Diese Annahme ist lediglich bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten sowie niedrigen Konzentrationen des Fluides als erste Näherung gerechtfertigt. Das Phasengleichgewicht lässt sich über die Theorie der lokalen Gleichgewichtskonzentration bzw. Gleichgewichtsreaktion formulieren. Da Gleichgewichtsmodelle für die vorliegende Arbeit unzureichend sind, wird auf diese nicht weiter eingegangen und an der Stelle auf die Forschungsarbeit von *Siahpoosh et al.* [85] verwiesen.

Massentransportmodelle unterteilen das Festbett in eine disperse Partikelphase und eine kontinuierliche Bulk-Fluidphase. Im Gegensatz zu Gleichgewichtsmodellen ändert sich ebenfalls die Fluidkonzentration im Partikel, die über eine Sorptionsisotherme mit der aktuellen Partikelbeladung mathematisch verknüpft ist. Die Materialbilanzen werden heterogen formuliert und über Randbedingungen zwischen den einzelnen Phasen miteinander gekoppelt. Für die Energiebilanz besteht die Möglichkeit diese heterogen oder homogen aufzustellen, wobei in der homogenen Energiebilanz eine einheitliche Temperatur zwischen der Fluid- und Partikelphase vorausgesetzt wird. Diese Vereinfachung ist für geringe Wärmetransportwiderstände zwischen beiden Phasen näherungsweise gegeben. Die Gültigkeit dieser Annahme konnte bereits für zahlreiche Aktivkohlefilter unter moderaten Fluidgeschwindigkeiten bestätigt werden [78, 83, 86, 87]. Massentransportansätze teilen sich weiter in zwei Klassen auf: dem linearen Triebkraftansatz (LDF⁵) und dem Partikel-Diffusionsmodell. Beide Modellansätze berücksichtigen Wärme- und Stofftransportwiderstände und unterscheiden sich in der Auflösung der Partikelphase. Differenziert wird darin zwischen der dispersen Phase, die sich aus dem Fluid sowie dem Feststoff des Partikels zusammensetzt.

LDF-Modelle basieren auf der Annahme einer mittleren Beladung. Diese stellt sich abhängig von der Gleichgewichtsbeladung sowie dem Stoffübertragungskoeffizient zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase ein. Das Adsorptiv wird von der Bulk-Fluidphase über die Grenzschicht hin zu den Sorptionsplätzen im porösen Partikel transportiert. Dabei müssen Stofftransportwiderstände in der Fluidgrenzschicht wie auch im Partikel überwunden werden. Diese lassen sich zu einem Gesamtwiderstand addieren. Je nach Spezifikation genügt es in bestimmten Fällen nur einen der beiden Transportwiderstände zu berücksichtigen. Bei geringen Adsorptivkonzentrationen dominiert der externe Grenzschichtwiderstand, wohingegen für hohe Konzentrationen der innere Widerstand durch Diffusionsmechanismen im Partikel ausschlaggebend ist. Im Gegensatz zu dem LDF-Ansatz, wird im Partikel-Diffusionsmodell auch die Koordinate des Partikelradius aufgelöst und damit eine lokale Adsorptivkonzentration im Fluid sowie im Partikelfeststoff berechnet. Dieser Modellansatz erfordert in Form des Partikelradius eine weitere Dimension für die Berechnung einer örtlich sowie zeitlich abhängigen Materialbilanz im Partikel und damit einen hohen zusätzlichen Rechenaufwand. Sofern Diffusionsmechanismen im Partikelkorn oder an der Partikeloberfläche die Stofftransportkinetik limitieren, die durch Konzentrations- und Druckgradienten zwischen der Fluid- und Feststoffphase im Partikel hervorgerufen werden, ist ein Partikel-Diffusionsmodell vorzuziehen. Gerade in Bezug auf hochdynamische Sorptionsprozesse wie der Druckwechseladsorption (PSA⁶) oder bei erhöhten Beladungs- und Spülraten in gewöhnlichen PKW-Adsorbern, ist das LDF-Modell nur bedingt einsetzbar und das Partikel-Diffusionsmodell besser geeignet [30, 31, 33, 88].

Zu den wichtigsten Adsorberkenngrößen gehören zum einen die Konzentration am Adsorberausgang bzw. die Durchbruchskurve, die ein Äquivalent für die Qualität sowie Quantität der Sorptionscha-

⁵ Engl.: linear driving force

⁶ Engl.: pressure swing adsorption

rakteristik darstellt und zum anderen der Temperaturverlauf, als Maß für die Wärmeentwicklung und gleichzeitig die Wanderung der Sorptionsfront. Mit den erläuterten Ansätzen für die Modellierung der Sorptionsprozesse im Adsorber können diese geforderten Kenngrößen berechnet werden. Nachstehend erfolgt dazu eine Gegenüberstellung und Bewertung aktueller Forschungsarbeiten. Ziel ist es, die Vor- und Nachteile bereits verfügbarer Methoden und Ansätze zur Adsorbermodellierung aufzuzeigen und daraus resultierend eine eigene Modellvorstellung für diese Arbeit zu erstellen, die eine Abgrenzung zu den bisher bekannten Veröffentlichungen darstellt.

Bereits Ende der 80er-Jahren veröffentlichte *Vortmeyer* [87] ein Modell zur mathematischen Beschreibung von Reaktions- und Austauschprozessen in durchströmten Festbetten zylindrischer Form, mit der Schwerpunktanalyse der Strömungsverteilung unter Berücksichtigung disperser Transportkoeffizienten. Er zeigt, dass die einfache Pfropfenströmung in Festbetten das Strömungsprofil sowie den Temperaturverlauf nur unzureichend beschreibt. Eine genauere Abbildung der Strömungsverteilung ist an der Stelle nur durch Berücksichtigung radialer Effekte sowie effektiver Wärme- und Stofftransportkoeffizienten hinsichtlich der Dispersion bzw. Wärmeleitung möglich. Im nicht-isothermen Adsorbermodell nach *Hwang et al.* [89] werden die Material- und Energiebilanz heterogen formuliert. Darin erfolgt zwar die Unterscheidung zwischen der Feststoff- und Fluidtemperatur, jedoch zeigen die dazugehörigen Berechnungen ein sich sehr schnell einstellendes thermisches Gleichgewicht zwischen beiden Phasen. Entsprechend sind die Gas- und Feststofftemperaturen in den untersuchten Szenarien nahezu identisch.

In den Arbeiten von *Bart et al.* [83, 84] werden LDF-Modelle mit effektiven Transportkoeffizienten der Dispersion sowie Konduktion in axialer sowie radialer Richtung formuliert. Neben der Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit ist darin der Wärmeleitungskoeffizient nach *Zehner & Schlünder* [90] zusätzlich vom Radius abhängig. Eine sorptionsbedingte Wärmetönung wird für die untersuchten geringen Adsorptivkonzentrationen vernachlässigt und eine inkompressible Strömung angenommen. Dieser Sachverhalt ist jedoch hinsichtlich der Betriebsbedingungen in PKW-Adsorbern nicht gegeben. Anders als in bereits genannten Arbeiten, benutzt *Lavoie et al.* [78] ein Gleichgewichtsmodell für die Adsorption von n-Butan an Aktivkohle. Es wird festgestellt, dass bei hohen Fluidgeschwindigkeiten sowie Adsorptivkonzentrationen ein Gleichgewichtsmodell den Sorptionsprozess unzureichend wiedergibt. Hierbei liegen Wärme- und Stofftransportlimitierungen vor. *Winterberg et al.* und *Tsotsas* präsentieren in ihren Forschungsarbeiten [91, 92] eine Erweiterung der Transportansätze zur Dispersion und Wärmeleitung mit strömungs- sowie porositätsabhängigen effektiven Transportkoeffizienten, die den Wärme- und Stofftransport in einem Festbett realitätsnaher abbilden. Eine Validierung dieses Modellansatzes erfolgt ausschließlich für den stationären Fall ohne sorptionsbedingte Quellterme und ist in der Form nicht auf Adsorber anwendbar.

Die Publikation von *Chahbani & Tondeur* [88] zeigt eine Gegenüberstellung des LDF-Ansatzes mit einem partikelinternen Stofftransportwiderstand sowie dem komplexeren Partikel-Diffusionsmodell für dynamische PSA-Prozesse. Für quasi-stationäre Verfahren wie der PSA wird anstelle von Gleichgewichtsmodellen sowie LDF-Ansätzen das Partikel-Diffusionsmodell empfohlen. Es ist anzumerken, dass die darin enthaltenen Aussagen qualitativer Natur sind und das Modell nicht mit Experimenten validiert ist. In den Arbeiten von *Bai et al.* [93, 94] wird im Unterschied zu der bisherigen Literatúrauswertung eine kompressible *Navier-Stokes*-Gleichung verwendet, die es für konzentrierte Fluidströme zu berücksichtigen gilt. Die dazugehörige Modellvalidierung zeigt signifikante Abweichungen zu experimentellen Literaturdaten. Begründet werden diese Differenzen durch die adiabate Berechnungsweise und der unzureichend genauen Stoffdaten. An der Stelle ist die Annahme konstanter Wärme- und Stofftransportkoeffizienten nicht gerechtfertigt.

Sohnemann [82] erkennt, ebenso wie zuvor auch *Bai et al.* [94], die Notwendigkeit der Berücksichtigung einer kompressiblen Strömung, die gerade für die hohen Adsorptivkonzentrationen in PKW-Adsorbern relevant ist. Sein Modell gehört zu den aktuell detailliertesten Adsorbermodellen im Fahrzeugbereich, da es neben effektiven Wärme- und Stofftransportkoeffizienten nach *Winterberg et al.* [91] auch einen erweiterten LDF-Ansatz für die Beschreibung des Stoffaustausches zwischen der Bulk-Fluid- und Partikelphase beinhaltet. Die Berechnung des internen Stofftransportwiderstandes im Partikel erfolgt über einen erweiterten Ansatz nach *Mersmann et al.* [80], der beladungsabhängig ist und die Porendiffusion im Partikel über einen effektiven Diffusionskoeffizient berücksichtigt. Randeffekte im wandnahen Festbettbereich werden durch die radiusabhängige Bettporosität nach *Giese* [95] ebenfalls abgebildet. Zudem wird die Verwendung interpartikulärer Wärmestrahlungseffekte empfohlen. Die vorgestellte Methode zeigt trotz ihrer Modelltiefe für höhere Adsorptivkonzentrationen und Beladungsgeschwindigkeiten sichtbare Abweichungen. Dies gilt gerade für den Desorptionsfall. In der Publikation von *Siwaily* [96] werden für ähnliche thermodynamische sowie kinetische Ansätze wie in *Sohnemann* [82] Untersuchungen durchgeführt, die auf unterschiedliche Stofftransportkoeffizienten im LDF-Ansatz für die Ad- und Desorptionsprozesse schließen lassen. Zudem wird anhand von Sensitivitätsanalysen ein signifikanter Einfluss des Stofftransportwiderstandes wie auch der Sorptionsenthalpie im Hinblick auf eine Modellanpassung an experimentelle Daten festgestellt. Eine hohe Auswirkung der Sorptionsenthalpie auf das Sorptionsverhalten weist in diesem Zusammenhang auch *Sohnemann* [82] nach. Hierbei wird anhand von Experimenten festgestellt, dass selbst für die gleiche Charge an Aktivkohle die Sorptionsenthalpie eine Streuung von mehreren Prozenten aufweist. Demzufolge ist es gerechtfertigt die Sorptionsenthalpie im Modell anzupassen.

Um den Einfluss einer Methodenauswahl bzgl. der Stofftransportmodellierung in Festbetten für PSA-Prozesse zu untersuchen, führt *Siahpoosh et al.* [85] eine umfangreiche Gegenüberstellung isothermer Modellansätze für inkompressible Strömungen durch. Darin werden alle zu Beginn des Abschnittes vorgestellten Modellansätze (vgl. Abb. 2.4) miteinander verglichen. Als Ergebnis einer dazugehörigen Modellvalidierung mit aus der Literatur verfügbaren Daten resultiert, dass bei der Auswahl einer LDF-Approximation für die Abbildung des Stofftransportes zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase ein Gesamt-Stofftransportkoeffizient am besten geeignet ist. Dieser setzt sich aus einem externen Anteil in der Grenzschicht und einem internen Anteil im Partikel zusammen. Der im internen Transportwiderstand enthaltene effektive Diffusionskoeffizient sollte dabei der erweiterten Form entsprechen, die neben der Fluidkonzentrations- und Temperaturabhängigkeit auch die Änderung der Partikelbeladung nach der Fluidkonzentration beinhaltet. Dieser Stofftransportansatz ergibt sich aus der Herleitung der Einzelkornbilanz des Partikels unter Vernachlässigung der Oberflächendiffusion – siehe dazu auch *Mersmann et al.* [80], *Cruz et al.* [97] und *Tien* [31]. Ferner wird für PSA-Prozesse, auf Grund der dabei auftretenden Druckgradienten im Partikel, die Verwendung eines Partikel-Diffusionsmodells empfohlen.

Die Forschungsarbeiten von *Kwapinski et al.* [86, 98] basieren im Kern auf den Adsorbermodellen von *Winterberg et al.* [91] sowie *Tsotsas* [92], mit dem Unterschied, dass im Modellsystem nach *Kwapinski et al.* auch eine Einkomponentensorption berücksichtigt wird. Neben einem typischen Einkammersystem erfolgt ebenso eine Untersuchung von Mehrkammersystemen verschiedener Geometrie. Anders als in bisherigen Adsorbermodellen wird darin auch eine oszillierende und vom Radius abhängige Porosität nach *Johnson & Kapner* verwendet. Nach Auswertung und Validierung der Durchbruchcharakteristik werden Grenzwerte für die Anwendung bestimmter Porositätsansätze vorgeschlagen. Für ein Festbett-zu-Partikeldurchmesserverhältnis im Wert von 3, zeigt die Porosi-

tätsverteilung einen stark oszillierenden Charakter. An der Stelle wird der Ansatz nach *Johnson & Kapner* vorgeschlagen. Bei Werten von 3 – 20 zeigt der klassische monotone Porositätsverlauf nach *Giese* [95] geringe Abweichungen, wobei sich für ein Verhältnis von über 20 das disperse Geschwindigkeitsprofil einer reinen Pfropfenströmung annähert.

Als Fazit der durchgeführten Literaturrecherche und Auswertung repräsentativer Adsorbermodelle geht hervor, dass für den zu betrachtenden Anwendungsfall der Stand der Wissenschaft und Technik die Wirkungsmechanismen in einem PKW-Adsorber unzureichend wiedergibt. Die Besonderheit in der dieser Arbeit liegt im Aufbau eines nicht-isothermen Mehrkammermodells eines Adsorbers mit variierenden Randbedingungen (in Abhängigkeit der Prüfzyklen) sowie einer Kraftstoffdampfsorption im hohen Konzentrationsbereich kompressibler Mehrkomponentenströmungen. Entgegen bereits bekannter Publikation für Festbettadsorber sind hierbei die Randbedingungen des Adsorbers direkt mit einer instationären Kraftstoffverdampfung im Tank gekoppelt und somit transient. Gleichzeitig lassen sich mit diesem Adsorbermodell nicht nur stationäre, sondern auch dynamische Ad- und Desorptionszyklen simulieren, die keine äquilibrierten Startbedingungen voraussetzen. Es wird ein zweidimensionales, quasi-heterogenes Modell mit einem erweiterten LDF-Ansatz zur Abbildung der Stofftransportkinetik zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase durch einen effektiven Gesamt-Stofftransportwiderstand nach *Mersmann et al.* [80], *Cruz et al.* [97] und *Tien* [31] aufgebaut. Der erweiterte LDF-Ansatz bietet einen zufriedenstellenden Kompromiss zwischen der Modellgenauigkeit sowie dem numerischen Rechen- und Modellierungsaufwand. Dadurch ist eine akzeptable Alternative zu den stark rechenintensiven Partikel-Diffusionsmodellen [85] hergestellt. Ferner werden effektive strömungs- und radiusabhängige Dispersions- sowie Wärmeleitungskoeffizienten nach *Winterberg et al.* und *Tsotsas* [91, 92] gewählt, um relevante Randeffect im Festbett anhand einer radiusabhängigen Bettporosität nach *Giese* [95] zu berücksichtigen. Da sich die Feststofftemperatur der Partikelphase, in den meisten Anwendungsfällen bei moderaten Strömungsgeschwindigkeiten kaum oder nicht messbar von der Bulk-Fluidtemperatur unterscheidet, genügt es an der Stelle eine homogene Energiebilanz zu verwenden [86, 87, 91, 92, 96].

2.3.3 Wissensstand zur Latentwärmespeichermodellierung

Für das in der vorliegenden Arbeit zu entwickelnde effektive Kraftstoffdampfmanagementmodell ist es erforderlich, die Prozesse im Phasenübergang des PCM mit den Sorptionsvorgängen im Adsorber multiphysikalisch zu koppeln. In dem Zusammenhang stellt die thermische Adsorberoptimierung durch Latentwärmespeicher den abschließenden Baustein dar. Dazu sind zunächst geeignete methodische Modellansätze auszuwählen. Innerhalb dieses Abschnittes wird dieses Vorhaben anhand einer Gegenüberstellung dazu relevanter Forschungsarbeiten realisiert. Darauf aufbauend erfolgt im Nachgang eine Darlegung der Abgrenzung bereits bekannter Methoden zu dem Modellansatz der vorliegenden Arbeit.

Entscheidend für die Modellierung des Phasenübergangs in PCM ist die mathematisch-physikalische Unterscheidung zwischen der festen und flüssigen Phase. Beide Aggregatzustände sind über eine Phasengrenzfläche (PGF) voneinander getrennt und durch Erhaltungsgleichungen miteinander gekoppelt. Diese weisen jeweils unterschiedliche thermodynamische Eigenschaften auf und unterscheiden sich gleichzeitig in ihren Wirkungsmechanismen. Als Beispiel genannt tritt ausschließlich im flüssigen PCM infolge temperaturbedingter Dichterunterschiede eine natürliche Konvektionströmung auf, welche die Schmelze von Bereichen hoher zu niedriger Temperatur transportiert.

Die dabei wirkende Triebkraft entspricht der volumetrischen Auftriebskraft. Je nachdem, ob der konduktive gegenüber dem konvektiven Energietransport überwiegt, kann ein einfaches Wärmeleitungsproblem mit Wärmetönung durch Phasenwechsel ohne konvektiver Strömung formuliert werden. Ein solches Phasenwechselmodell ist in der Fachliteratur als *Stefan-Problem*⁷ bekannt. Dieses ist gleichzeitig der Ausgangspunkt aller methodischen Ansätze für die Abbildung des Phasenübergangs in Latentwärmespeichern bzw. der PCM-Modellierung. Bevor eine Literaturanalyse durchgeführt wird, ist es essentiell in diesem Zusammenhang zunächst geeignete Modellansätze zu klassifizieren. In Abb. 2.5 ist dazu als Resultat einer Literaturrecherche eine Einordnung potenzieller Ansätze zur Latentwärmespeichermodellierung gezeigt.

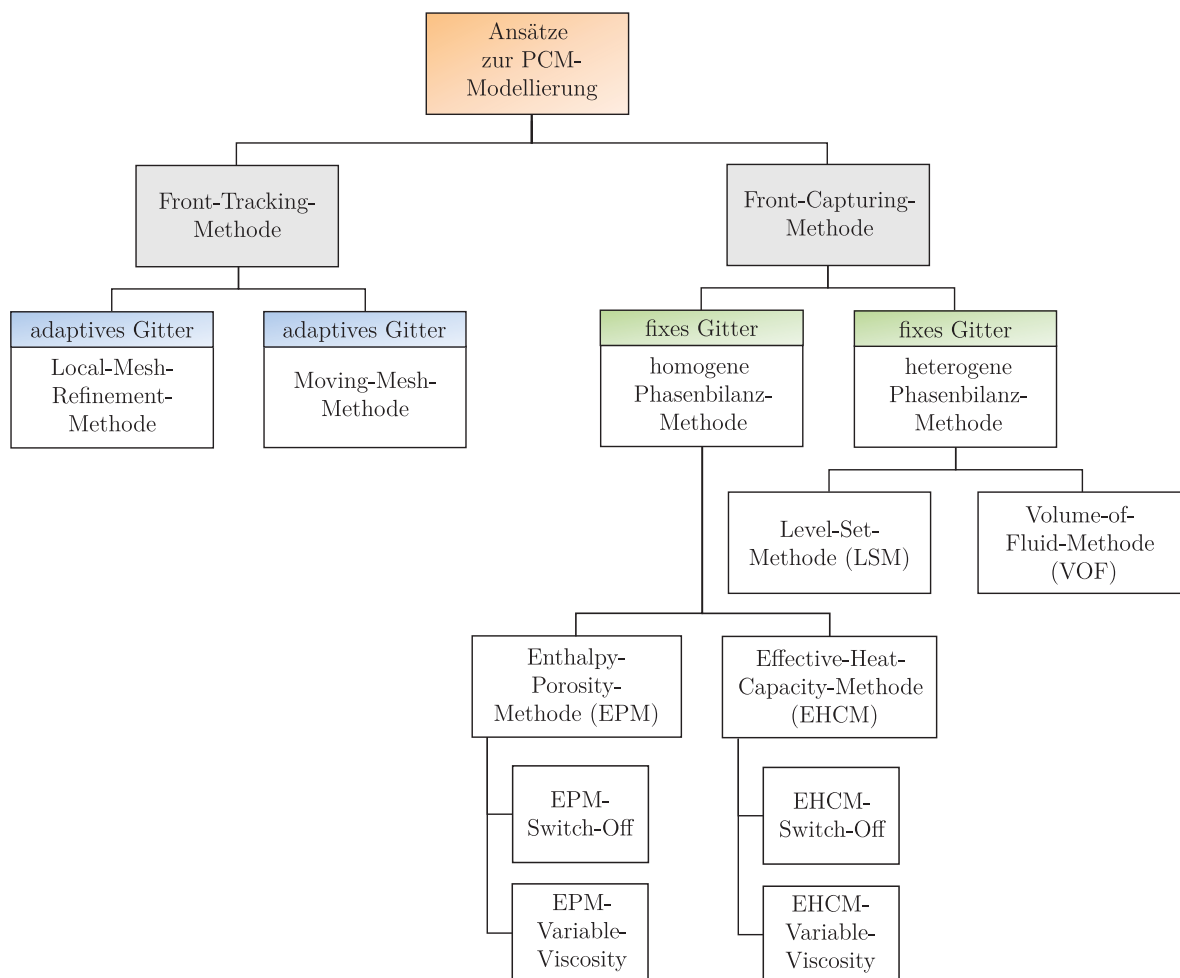


Abbildung 2.5: Klassifizierung von Modellansätzen zur PCM-Modellierung.

Im Allgemeinen genügt es in Latentwärmespeichern analog zu der festen auch die flüssige Phase als inkompressibel anzunehmen – dies bestätigen zahlreiche Validierungsstudien [101–103]. Grundsätzlich wird zwischen sog. Front-Tracking⁸-Methoden und Front-Capturing⁹-Methoden differenziert. Der Unterschied liegt in der Betrachtungsweise und Auflösung der PGF. In Front-Tracking-Methoden wird die PGF explizit gelöst, sodass neben der festen und flüssigen Phase auch Erhal-

⁷ Eine detaillierte Beschreibung kann hierzu aus *Meirmanov* [99] oder *Voller* [100] entnommen werden.

⁸ Deut.: Front-Verfolgung

⁹ Deut.: Front-Erfassung

tungsgleichungen für die PGF aufzustellen sind. In dem Fall ist die PGF örtlich verteilt und transient. Für die numerische Berechnung dieser Modelle werden adaptive Gitter verwendet. Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Bereich der PGF, auf Grund der dort vorliegenden hohen Gradienten, genügend aufzulösen und gleichzeitig Gebiete geringer Gradienten hinsichtlich der Rechenzeit gröber zu diskretisieren. Dabei kann im Wesentlichen zwischen Local-Mesh-Refinement- und Moving-Mesh-Methoden gewählt werden [103]. In Local-Mesh-Refinement-Methoden wird das Rechengitter pro Zeitschritt neu ausgewertet und initialisiert, um den Bereich der PGF infolge ihrer transienten Wanderung zu lokalisieren. Auf diese Weise lässt sich die PGF sehr präzise nachverfolgen, jedoch führt diese Variante zu einem erhöhten Rechenaufwand und Topologieänderungen sind nur schwer zu berücksichtigen [104]. In der Moving-Mesh-Methode werden pro Phase eigene Rechengitter aufgestellt, die sich pro Zeitschritt mit Wanderung der PGF verschieben. Hierdurch können zwar Topologieänderungen einfacher erfasst werden, dennoch bleibt ebenfalls für diese Front-Tracking-Methode der Rechen- sowie Programmieraufwand sehr hoch [103–105]. Infolgedessen werden die meisten PCM-Modelle anhand von Front-Capturing-Ansätzen, basierend auf fixen Rechengittern, aufgestellt. Darin ist die PGF nicht explizit, sondern implizit über spezielle Phasenindikatoren beschrieben [106]. Zwar muss hierzu eine geringere Lösungsgenauigkeit akzeptiert werden, allerdings erhöht sich gleichzeitig die Machbarkeit und der Rechenaufwand wird signifikant reduziert.

Front-Capturing-Methoden lassen sich in homogene und heterogene Varianten der Phasenbilanzierung unterteilen. In heterogenen Ansätzen, wie der Methode namens Level-Set (LS) oder der Volume-of-Fluid (VOF), werden – ähnlich der Front-Tracking-Methoden – alle Phase separat bilanziert und anhand einer Phasenindikatorfunktion an der PGF miteinander verknüpft [105]. Dabei ist die Phasenindikatorfunktion Teil einer orts- und zeitabhängigen Transportgleichung der PGF. Für die VOF-Methode von *Noh & Woodward* [107] sowie *Hirt & Nichols* [108] wird als Phasenindikator eine Funktion des Fluidvolumenanteils benutzt, die angibt wie hoch der Fluidvolumenanteil innerhalb einer Zelle des Rechengitters ist. Im Bereich des Phasenwechsels weist diese Funktion Werte zwischen Null und Eins auf, wodurch es möglich ist auf die PGF zu schließen und diese damit zu lokalisieren. Eine andere heterogene Variante stellt die LS-Methode von *Osher & Fedkiw* [109] sowie *Osher & Sethian* [110] dar, in der die Phasenindikatorfunktion eine vorzeichenbehaftete Abstandsfunktion darstellt. Diese definiert den Abstand zwischen zwei Phasen, wobei jede einzelne ein anderes Vorzeichen im Richtungsvektor aufweist. Bei Feststellung eines Vorzeichenwechsels kann folglich indirekt auf die PGF geschlossen werden [105]. Für sehr scharfe PGF bietet sich eine erweiterte Form der LS-Methode an, die sog. XFEM¹⁰. Darin werden die Gitterelemente im Bereich der PGF durch eine spezielles numerisches Verfahren aufgeteilt und mit zusätzlich Ansatzfunktionen beschrieben – siehe dazu auch [111, 112]. Diese Prozedur ermöglicht eine wesentliche Steigerung der Approximationsgenauigkeit für die PGF, gleichwohl erfordert die Lösung des entsprechenden Gleichungssystems im Zweiphasengebiet eine hohe numerische Robustheit. Der Vorteil heterogener Phasenbilanzierungen liegt in der genauen Lokalisierung der PGF, die gerade in eutektischen Systemen bei scharfen Phasenübergängen benötigt wird. Auf der anderen Seite ist für die Auflösung der PGF, infolge der Berechnung in einem fixen Gitter, eine ausreichend feine Diskretisierung zu wählen. Diese Prozedur bewirkt einen enorm hohen Rechenaufwand. Zudem ist zur numerischen Lösung heterogener Ansätze bereits im ersten Zeitschritt im Hinblick auf die Initialisierung der Phasen eine ausgebildete PGF erforderlich. Ferner kommt es in Latentwärmespeichern, die anstatt eines eindeutigen Schmelzpunktes einen Schmelzbereich aufweisen, oftmals zu einer numerischen Divergenz, da in diesem Fall keine eindeutige Phasenzuordnung möglich ist. Der Zweiphasenbereich

¹⁰ Engl.: the extended finite element method (deut.: die erweiterte Finite-Elemente-Methode)

nicht-isothermer PCM wird auch als „Mushy¹¹-Zone“ bezeichnet. Darin liegt simultan eine reine Flüssigkeit und ein disperser Feststoff vor. Gerade Paraffine zeigen in dem Zusammenhang einen vergleichsweise breiten Phasenübergangsbereich von ca. 2 – 5 °C [113].

Um den Nachteilen heterogener Ansätze für PCM mit einer Mushy-Zone entgegenzuwirken, werden in den meisten Forschungsarbeiten vorzugsweise homogene Modellansätze verwendet – siehe dazu auch [114–116]. In diesen homogenen Methoden wird die PGF stets implizit berechnet und eine gemeinsame pseudo-homogene Einzelphase betrachtet. Ähnlich der heterogenen Ansätze wird in dem Fall zur Lokalisierung der PGF eine Phasenindikatorfunktion angesetzt. Dies erfolgt im Unterschied zu der heterogenen Variante nicht über eine Lösung einer Transportgleichung für die PGF, sondern indirekt anhand der Phasenübergangstemperatur. Als Indikator für den Phasenwechsel dient hierbei die Temperatur im Einphasensystem, die bei eutektischen Systemen als Sprungfunktion und in Systemen mit einer Mushy-Zone als eine breitere s-förmige Funktion zwischen der Erstarrungs- und Schmelztemperatur definiert wird. Die Phasenindikatorfunktion ist in Bereichen mit Temperaturen unter dem Erstarrungspunkt Null und in Gebieten über dem Schmelzpunkt Eins. Je nachdem welcher homogene Modellansatz gewählt wird, unterscheidet sich auch die Verwendung der Phasenindikatorfunktion. Zu den wichtigsten Modellen gehören dabei im Wesentlichen die Enthalpy-Porosity-Methode (EPM) sowie die Effective-Heat-Capacity-Methode (EHCM).

In der EPM bezieht sich das Wort Porosität auf den Phasenanteil, der über die Phasenindikatorfunktion berechnet wird. Die darin enthaltene Enthalpie setzt sich aus einem sensiblen und latenten Anteil zusammen und ist abhängig von der Wärmekapazität, die wiederum temperaturabhängig ist. Durch Einführung des Phasenanteils kann über die Phasenindikatorfunktion eine Gesamtenthalpie definiert werden, welche sich aus der sensiblen Enthalpie der festen und flüssigen Phase sowie der latenten Enthalpie in der Mushy-Zone zusammensetzt. Je nach Wert der Phasenindikatorfunktion entfällt in der festen Phase die latente Phasenwechselenthalpie und addiert sich in der flüssigen Phase dazu. Aus der Gesamtenthalpiebilanz des homogenen Einphasensystems folgt eine partielle Differentialgleichung, die eine zeitliche Ableitung der Phasenindikatorfunktion beinhaltet [101, 117]. Auf diese Weise ist es möglich mit Lösen der Gesamtenthalpiebilanz sowie gleichzeitiger Kenntnis der latenten Phasenwechselenthalpie die aktuelle Temperatur zu berechnen und folglich über die Phasenindikatorfunktion auf die Position der PGF rückzuschließen. Alternativ zur EPM wird in der EHCM anstatt einer konstanten latenten Gesamtenthalpie eine effektive Wärmekapazität verwendet, die eine latente Phasenwechselenthalpie als temperaturabhängige Funktion beinhaltet. Der Verlauf der effektiven Wärmekapazität muss dabei experimentell über kalorische Messmethoden bestimmt werden – siehe dazu auch [117–119]. Die Vorteile der EPM liegen schließlich in der genaueren Wiedergabe der Phasenwechselenthalpie [117]. Berücksichtigt man die konvektive Bewegung der Schmelze, so muss in homogenen Modellansätzen, anders als in der heterogenen Variante, die Impulsbilanz des Einphasensystems modifiziert werden. Dazu kann über einen Switch-Off-Ansatz – abgeleitet aus dem *Darcy*-Gesetz – eine künstliche *Carman-Kozeny*-Kraft in die Impulsbilanz integriert werden. Diese hängt von der Phasenindikatorfunktion ab und nimmt für die feste Phase sehr hohe Werte an, sodass deren Geschwindigkeit beim Erstarrungsvorgang kontinuierlich gegen Null geht und somit die Bewegung in der festen Phase deaktiviert wird [102, 114, 120]. Auf ähnliche Weise ist es möglich mit dem Variable-Viscosity-Ansatz die Viskosität des PCM zu modifizieren, damit diese für die feste Phase sehr hoch wird und folglich deren Bewegung unterbindet. Beide Impulsbilanzmodifizierungen unterscheiden sich in ihrer numerischen Stabilität. Je nach Anwendung ist dabei der Switch-Off- oder Variable-Viscosity-Ansatz vorteilhafter [103, 119, 121].

¹¹ Deut.: matschig

Nach Abwägung der Vor- und Nachteile der vorgestellten Methoden zur PCM-Modellierung wird für die numerische Berechnung des Phasenübergangs im PCM die homogene Front-Capturing-Methode ausgewählt. Diese zeigt nicht nur eine gute numerische Stabilität für Materialien mit einer ausgeprägten Mushy-Zone, sondern ist auch hinsichtlich der Rechenzeit sowie der Kopplungsfähigkeit mit dem Adsorbermodell besonders vorteilhaft. Diese Berechnungsmethode wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen für eine große Vielfalt an PCM positiv validiert. In Form einer Gegenüberstellung repräsentativer Forschungsarbeiten werden nachfolgend relevante Modellierungsvarianten zur Abbildung des Phasenübergangs in Latentwärmespeichern mit einer homogenen Phasenbilanzierung diskutiert. In Bezug auf die Analyse der restlichen Modellvarianten wie den Front-Tracking-Methoden können die Review-Artikel von *Dutil et al.* [103], *Zalba et al.* [122], *Regin et al.* [116], *Verma et al.* [115] sowie *Agyenim et al.* [50] herangezogen werden.

Zu den Pionieren in der Entwicklung und Durchsetzung der EPM gehören neben *Voller* auch *Prakash* und *Brent*. Zu einer der substanziellen Veröffentlichungen homogener Phasenbilanzierungsmethoden zählt die Arbeit von *Voller & Prakash* [120] aus dem Jahr 1987. Darin wird erstmals eine vollständige EPM formuliert, die auch konvektive Transportmechanismen für eine homogene Phasenbilanzierung erlaubt. Daraus resultiert der zuvor beschriebene Switch-Off-Ansatz der EPM (EPM-Switch-Off) mit einer teilweise dispersen Mushy-Zone. In diesen Arbeiten sind allerdings nur rein qualitative Auswertungen anhand eines fiktiven Stoffsystems wiedergegeben. In *Voller et al.* [102, 114] sowie *Brent et al.* [101] wird die EPM anhand realer Stoffsysteme mit konstanten Stoffparametern pro Phase und einem Mittelwert in der Mushy-Zone qualitativ bewertet. Mit dem Ziel einer größeren Anwendbarkeit und Modellgenauigkeit der EPM erweitert *Voller* [100] diese um diskontinuierliche Stoffparameter im Zweiphasengebiet, sodass die Stoffwerte von nun an zusätzlich von dem Phasenanteil abhängig definiert sind. Die Gegenüberstellung der Modellierung einer vollständig und teilweise dispersen Feststoffphase innerhalb der Mushy-Zone zeigt deutliche Unterschiede. Insgesamt wird die Verwendung teilweise disperser Modelle mit einem Switch-Off-Ansatz empfohlen. Die EPM wird in *Voller et al.* [114] für ein einfaches Stefan-Problem anhand analytischer und numerischer Lösungen aus der Literatur mit hoher Genauigkeit validiert. Zusätzlich zeigen *Brent et al.* [101] für die konvektionsbehaftete EPM eine Validierung mit experimentellen Daten eines eutektischen Phasenwechsels in Gallium. Die Ergebnisse sind dabei – bezogen auf den Verlauf der Phasengrenze – einerseits zufriedenstellend und andererseits mit höheren Abweichungen behaftet. *Lamberg et al.* [123] präsentieren in Form der Gegenüberstellung der homogenen EPM und EHCM jeweils positive Validierungsergebnisse. Darin wird, im Unterschied zu dem Modellansatz nach *Voller & Prakash* [120], ein empirisch ermittelter Wärmetransportkoeffizient verwendet, der neben der Konduktion ebenfalls die Konvektion in der Wärmeleitungsgleichung des Stefan-Problems berücksichtigt. Ein Nachteil dieser Formulierung ist die begrenzte Anwendbarkeit für Systeme mit breiten Mushy-Zonen, wie es oftmals in Paraffinen und Salzhydraten der Fall ist. Zudem ist der empirische Wärmetransportkoeffizient für andere Stoffsysteme neu zu evaluieren.

In *Trp et al.* [124, 125] wird eine EPM zur Beschreibung des Phasenübergangs in einem Paraffin angewendet, das in einem Rohrbündelwärmeübertrager zur Temperierung eines Fluides genutzt wird. Ähnliche Untersuchungen ergeben sich in den Arbeiten von *Esen & Ayhan* [126] sowie *Vys-hak & Jilani* [127]. In den genannten Veröffentlichungen werden die vorgestellten Modelle durch das Stefan-Problem ohne Konvektion limitiert, wodurch teilweise hohe Abweichungen zu Beginn des Phasenwechsels gegenüber experimentellen Daten auftreten. Die Arbeiten von *Yousni et al.* [128] und *Joulin et al.* [129] verwenden zur Beschreibung des Phasenübergangs in Salzhydraten eine EPM mit einem EPM-Switch-Off-Ansatz für die Konvektionsberücksichtigung nach *Voller*,

Prakash und *Brent* [114, 120]. Anders als in den zuvor vorstellten Publikationen lösen *Yousni et al.* [128] neben der Energiebilanz auch eine inkompressible Impulsbilanz. Darüber hinaus erfolgt eine Validierung der Simulationsergebnisse mit Experimenten. Daraus resultiert, dass die Modellvalidierung in Bereichen geringer Unterkühlung des PCM insgesamt gute Ergebnisse liefert, wobei bei größerer PCM-Unterkühlung erhöhte Abweichungen entstehen. Eine homogene EPM ist für PCM mit ausgeprägter Unterkühlung somit nicht geeignet – dies ist oftmals für Salzhydrate der Fall.

Assis et al. [130] präsentieren ein quasi-heterogenes Mehrphasenmodell, das anhand der homogenen EPM den Phasenübergang im PCM und gleichzeitig durch eine heterogene VOF-Methode die Wechselwirkung mit der damit in Kontakt stehenden Luft beschreibt. Für die Abbildung der konvektiven Strömung im PCM wird eine inkompressible Impulsgleichung angewendet. Eine Modellvalidierung hinsichtlich des Phasenanteils ergibt hierbei moderat übereinstimmende Berechnungsergebnisse mit experimentellen Daten. Die Abweichungen werden mit unzureichenden Stoffeigenschaften und Ungenauigkeiten im Experiment argumentiert. Ein ähnliches Modell mit einer Mehrphasenströmung, bestehend aus Luft und PCM, veröffentlichen *Shmueli et al.* [131]. Darin wird der Einfluss von Modellparametern innerhalb der künstlichen *Carman-Kozeny*-Kraft des Switch-Off-Ansatzes (als Teil der Impulsgleichung) untersucht. Daraus resultiert die Erkenntnis über einen signifikanten Einfluss dieser Modellparameter auf den transienten Verlauf der Mushy-Zone und damit einer Abhängigkeit dieser Größen von dem gewählten PCM. *Samara et al.* [121] zeigen für den Modellansatz der EHCM einen Vergleich des Variable-Viscosity- und Switch-Off-Ansatzes. Dabei werden die Stoffparameter in Abhängigkeit des Phasenanteils als diskontinuierlich formuliert. Es wird qualitativ evaluiert, dass der Switch-Off-Ansatz gegenüber dem Variable-Viscosity-Ansatz numerisch robuster ist. Entgegen der bisher diskutierten Arbeiten wird hierbei die Wärmekapazität anstatt durch experimentelle Messungen anhand einer empirischen Funktion bestimmt. In der Forschungsarbeit von *Belhamadia et al.* [132] wird eine allgemeine Form der EPM mit konvektiver Strömung vorgestellt, die neben der Berücksichtigung diskontinuierlicher Stoffparameter im Zweiphasengebiet auch eine Abhängigkeit von der Temperatur in den einzelnen Phasen selbst erlaubt. Diese Methode besitzt den Vorteil die Modellanwendbarkeit der EPM, ausgehend von der Arbeit von *Voller & Prakash* [120], für Systeme mit nicht-konstanten Stoffeigenschaften (wie z. B. der Dichte) zu erweitern.

Das Fazit der vorgestellten Auswertung bzgl. des aktuellen Forschungsstandes in der Modellierung von Latentwärmespeichern ist, dass zur Abbildung des Phasenübergangs im PCM die EPM mit Berücksichtigung der konvektiven Transportmechanismen das Realverhalten in einem PCM am genauesten widerspiegelt. Dabei hat sich zur Modellierung der konvektiven Strömung im PCM der Switch-Off-Ansatz nach *Voller & Prakash* [120] sowie *Voller et al.* [102] am geeignetsten erwiesen. Ferner sind zum Erreichen einer höheren Modellgenauigkeit und gleichzeitiger Anwendbarkeit des Modells diskontinuierliche (vom Phasenanteil abhängige) Stoffparameter zu verwenden. Entsprechend wird für diese Arbeit eine erweiterte Form der EPM mit einem Switch-Off-Ansatz (EPM-Switch-Off) und diskontinuierlichen Stoffparametern gewählt. Diese Modellvariante stellt gleichzeitig auch den höchsten Detailgrad homogener Front-Capturing-Methoden zur Beschreibung von Phasenübergängen in PCM dar. Im Gegensatz zu bisherigen Veröffentlichungen wird das PCM-Modell erstmals auch als nicht-adiabat aufgestellt, das örtlich und transient mit einem dynamischen, 2D-achsensymmetrischen Adsorbermodell gekoppelt ist. Diese Art der Kopplung bietet erstmals die Möglichkeit einer thermischen Adsorberoptimierung durch integrierte Latentwärmespeicher und entsprechend das Potenzial für eine Steigerung der Adsorberkapazität im Hinblick auf ein effektives Kraftstoffdampfmanagement in PKW-Adsorbern.

3

Modellgrundlagen und Rahmenbedingungen

Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt auf der Darlegung fundamentaler Modelltheorien und Rahmenbedingungen für die Entwicklung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells mit einem thermisch optimierten Adsorber durch Latentwärmespeicher. Ausgangspunkt und Triebkraft für diese multiphysikalische Modellentwicklung sind die vom Gesetzgeber weltweit auferlegten Emissionsrestriktionen hinsichtlich der Reduzierung von Kraftstoffdampfemissionen in ottomotorisch betriebenen PKW. Diesbezüglich werden eingangs aktuelle Gesetzgebungen und Prüfzenarien beschrieben, die gleichzeitig Rahmenbedingungen für die Kraftstoffverdampfung im Tank sowie der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber darstellen. Das Tankentlüftungssystem (TES) verknüpft die Wirkungsmechanismen in der Entstehung des Kraftstoffdampfes im Tank mit dessen Nachbehandlung im Adsorber und bildet somit die Basis für das Kraftstoffdampfmanagement in PKW. Mit Kenntnis der ablaufenden Prozesse und Funktionen im Systemverhalten des Kraftstoffdampfmanagements erfolgt im nächsten Schritt die Erläuterung der dazu relevanten theoretischen Grundlagen. Darin inbegriffen sind die Modelltheorien der drei inhaltlichen Schwerpunkte, zusammengesetzt aus der Kraftstoffverdampfung im Tank, der Sorption im Adsorber sowie des latenten Phasenwechsels im PCM zur thermischen Adsorbentemperierung mit PCM.

3.1 Restriktionen für Verdunstungsemissionen

Emissionsstandards beeinflussen heutzutage maßgeblich die Fahrzeugentwicklung in Bezug auf die Auslegung des Kraftstoffdampfmanagements. Sie sind für einen hohen Entwicklungsaufwand mit gleichzeitig ansteigenden Herstellungskosten des TES verantwortlich [133]. Zu Emissionen werden neben Motorabgasen ebenfalls kohlenwasserstoffhaltige Verdunstungsemissionen (HC¹-Emissionen) gezählt. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich dabei auf die Verdunstungsemissionen. HC-Emissionen werden in sog. Non-Fuel- und Fuel-Emissionen unterschieden [133]. Zu Non-Fuel-Emissionen zählen Kohlenwasserstoffe, die aus Betriebsmitteln (Kühlflüssigkeiten, Schmierstoffen etc.) oder

¹ Engl.: hydrocarbons

Bauteilen (Kunststoffteile, Gummi etc.) emittiert werden. Diese Art von Schadstoffen spielt jedoch eine vergleichsweise untergeordnete Rolle. Entscheidend sind hingegen die kohlenwasserstoffhaltigen Schadstoffe der Fuel-Emissionen. Hierzu sind Kraftstoffdämpfe des Tanksystems einzuordnen, die durch das TES am Adsorber, mittels Mikroleckagen an Bauteilkomponenten oder infolge einer Permeation in Versorgungseinheiten wie auch dem Kraftstoffbehälter selbst, an die Umwelt diffundieren. Insbesondere gilt es, den Austritt an Kraftstoffdampf aus dem TES zu unterbinden, dem der weitaus größte Anteil an HC-Emissionen zuzuschreiben ist. Bezogen auf die Regulierung und Minderung dieser Schadstoffausgasung werden vom Gesetzgeber weltweit Restriktionen auferlegt. Diese Vorschriften sind von elementarer Bedeutung bei der Zulassung neuer Fahrzeuge. Dabei werden definierte Grenzwerte und Prüfvorschriften festgelegt, die abhängig vom Markt unterschiedlich ausfallen. Die zur Entwicklung des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells relevanten Emissionsstandards werden nachstehend zusammen mit den dazugehörigen Prüfscenarien vorgestellt.

3.1.1 Gesetzgebung und Emissionsstandards

Bereits in den 1970er-Jahren wurde in den USA die Umweltschutzbehörde EPA² installiert. Diese besitzt auch heute noch die Funktion, stetig neue Emissionsgrenzwerte zu definieren, um sich auf die ändernden ökologischen und ökonomischen Bedingungen einzustellen. Zu den Pionieren in der Einführung von Emissionsstandards gehört jedoch die kalifornische Emissionsschutzbehörde CARB³. Diese setzt gleichzeitig – bedingt durch die geografische Lage und die klimatischen Bedingungen – die momentan strengsten Regulierungen für HC-Emissionen an. Kurz nach Einführung der amerikanischen EPA- und CARB-Regelungen wurden auch in der EU sowie Japan Emissionsgesetze definiert. Indessen sind mittlerweile auch in den restlichen Industrienationen Vorschriften hinsichtlich der Emissionsregulierung eingeführt – siehe dazu auch [134]. Diese richten sich äquivalent oder in modifizierter Form nach den EPA-, CARB- und EU-Restriktionen. Die wichtigsten und am häufigsten umgesetzten Emissionsstandards werden aktuell durch die USA-Gesetzgebung nach CARB sowie der europäischen Gesetzgebung UN/ECE⁴ formulierten Emissionsgesetze definiert. Auf Grund dessen bezieht sich das Kraftstoffdampfmanagement in dieser Arbeit auf diese beiden Gesetzesvorgaben. Die EPA-Regulierung ist im Reglement 40 CFR § 86 [6] beschrieben und kann aus [8] entnommen werden. Die Bestimmung der Verdunstungsemissionen erfolgt im sog. SHED⁵-Test, in dem sich das Fahrzeug in einer gasdichten Kammer (SHED-Kammer) befindet und darin die Emissionskonzentration gemessen wird [7–9]. Die Vorstellung des SHED-Tests folgt im Anschluss an die Erläuterung der Emissionsvorschriften nach CARB und UN/ECE.

Emissionsregulierung der CARB-Verordnung

Bisher sind in der Umweltbehörde CARB drei Emissionsgesetzgebungen vom Typ LEV⁶ definiert. Darin enthalten ist die erste Verordnung LEV I aus dem Jahr 1990, die in den Jahren 1994 – 2003 gültig [135] war. Diese wurde im Jahr 2004 von der aktuell gültigen LEV II-Verordnung [9]

² Engl.: United States Environmental Protection Agency

³ Engl.: California Air Resources Board

⁴ Engl.: United Nations Economic Commission for Europe (deut.: Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen)

⁵ Engl.: Sealed Housing for Evaporation Determination

⁶ Engl.: low-emission vehicle (deut.: Gering-Emissionsfahrzeuge)

abgelöst, die weiterhin für Fahrzeuge des Modellbaujahres 2014 verbindlich ist. Aktuell erfolgt die Ablösung dieses Reglement durch die im Jahr 2015 in Kraft tretende LEV III-Verordnung [136]. Dem Automobilhersteller wird ein stufenweiser Übergang zwischen den einzelnen Gesetzgebungen eingeräumt. Mit Ausnahme von Herstellern mit geringer Stückzahl muss die Umsetzung von LEV II auf LEV III bis zu den Jahren 2017 auf 10 %, bis 2019 auf 40 %, bis 2020 auf 70 % und bis zum Jahr 2021 auf 100 % erfolgen [134]. Für jede neue Richtlinie werden nicht nur die Grenzwerte signifikant verschärft, sondern zum Teil die Testbedingungen zur Emissionsmessung sowie die Zusammensetzung der Prüfkraftstoffe neu definiert. Die drei LEV-Verordnungen lassen sich in weitere Emissionsklassen unterteilen, die striktere Emissionsstandards für unterschiedliche Fahrzeugtypen vorsehen. Hierzu sind bis zu sechs Unterklassen definiert, in denen die erlaubten Emissionsgrenzwerte kontinuierlich verringert werden [9, 135–137]. Mit der letzten Kategorie ZEV (zero-emission vehicle) sind schließlich weder Abgas- noch Verdunstungsemissionen erlaubt. Aus diesem Portfolio werden dem Automobilhersteller pro Klasse eine bestimmte Anzahl an Zertifikaten vorgeschrieben, die in den jeweiligen LEV I- bis LEV III-Gesetzgebungen festgesetzt sind [138]. Hinsichtlich der Verdunstungsemissionen gelten die klassenübergreifenden Anforderungen der LEV II- bzw. LEV III-Verordnung. Darin werden gleichzeitig die Prüfabläufe der SHED-Tests vorgeschrieben.

Emissionsregulierung der UN/ECE-Verordnung

Für den europäischen Raum bestimmen die EU-Kommission sowie die EU-Mitgliedsstaaten zusammen mit Industrieverbänden entsprechende Emissionsstandards, die wiederum vom europäischen Parlament beschlossen werden. Dabei fungiert primär das Gremium der UN/ECE als entscheidender Gesetzgeber bzgl. der Fahrzeugemissionen. Die UN/ECE formuliert, aufbauend auf den gesetzlichen Richtlinien 70/200/EWG [139] aus dem Jahr 1970, die heute bekannten Euro 1- bis aktuell Euro 6b-Normen für Abgas- und Verdunstungsemissionen [7, 140, 141]. Ein weiterer entscheidender Schritt in der Emissionsgesetzgebung ist die im Jahr 1998 eingeführte Richtlinie 98/69/EG [141], in der erstmals detaillierte Prüfabläufe für die Bestimmung der Verdunstungsemissionen festgelegt sind. Diese stellen eine Modifikation in Anlehnung an den SHED-Test nach CARB dar und sind als EU-SHED-Test bekannt. Mit Einführung der Euro 5-Norm im Jahr 2009 wurde die Richtlinie 70/200/EWG [139] durch die Verordnung 715/2007/EG [142] ersetzt. Bereits ein Jahr später erfolgte eine Aktualisierung durch die Verordnung 692/2008 [140] und die Richtlinie 98/69/EC [141], in der gleichzeitig ein definierter Referenzkraftstoff zur Verdunstungsprüfung festgeschrieben ist. Aktuell greift neben der im Jahr 2011 eingeführten Euro 5b-Norm ebenfalls die Euro 6b-Norm. Diese ist für Fahrzeugmodelle mit einer Erstzulassung ausgehend vom September 2014 anzuwenden [140]. Ab dem Jahr 2017 wird diese durch die Euro 6c-Norm substituiert, die eine Änderung der aktuellen Prüfprozeduren sowie der Testkraftstoffe beinhaltet. A priori sind hierzu keine Details bzgl. des veränderten Prüfablaufs oder einem neuen Referenzkraftstoff öffentlich.

Emissionsgrenzwerte der CARB- und UN/ECE-Verordnung

Für die Repräsentation der Kraftstoffverdampfung in länderspezifischen SHED-Tests erfolgt nachfolgend eine Festlegung von Referenzprüfungen für den USA- und EU-Fall, die den aktuell greifenden bzw. zukünftigen Emissionsanforderungen gerecht sind. Für das USA-Szenario werden aktuelle LEV II- und die zukünftige LEV III-Anforderungen nach CARB sowie für das EU-Szenario die momentan gültigen Euro 5b- und Euro 6b-Normen der UN/ECE-Restriktionen betrachtet. Neben

der Marktdifferenzierung lassen sich die Emissionsverordnungen in einzelne Fahrzeugklassen aufteilen. Kategorisiert werden diese bzgl. des Fahrzeuggewichtes in Personenkraftwagen PC (Passenger Cars), in leichte Nutzfahrzeuge LDT2 (light-duty trucks 2) für unter 2,7 t oder zwischen 2,7 – 3,8 t in LDT3, zudem in mittelschwere Nutzfahrzeuge bis zu 6,35 t in MDT (medium-duty trucks) sowie in schwere Nutzfahrzeuge mit einem Gewicht von über 6,35 t in HDT (heavy-duty trucks) [135, 143]. Da sich die vorliegende Arbeit auf Kraftstoffdampfsysteme der Fahrzeugklassen PC und LDT konzentriert, werden die Varianten MDT und HDT nicht weiter betrachtet. In Tab. 3.1 sind die dazugehörigen Emissionsgrenzwerte zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Grenzwerte für Verdunstungsemissionen im SHED-Test nach der CARB- [9, 135, 136] und UN/ECE-Gesetzgebung [140–142]. An Positionen mit „–“ sind keine Restriktionen festgelegt.

Test/Typ [g Test ⁻¹]	CARB: LEV II			CARB: LEV III (Opt. 1/2)			UN/ECE: EU 5b/6b		
	PC	LDT2	LDT3	PC	LDT2	LDT3	PC	LDT2	LDT3
Running Loss	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	–	–	–
1 Diurnal + Hot-Soak	–	–	–	–	–	–	2,00	2,00	2,00
2 Diurnal + Hot-Soak	0,65	0,85	1,15	0,35 / 0,30	0,50 / 0,40	0,75 / 0,50	–	–	–
3 Diurnals + Hot-Soak	0,50	0,65	0,90	0,35 / 0,30	0,50 / 0,40	0,75 / 0,50	–	–	–
Fuel-Emissionen	–	–	–	0,00 / –	– / 0,00	– / 0,00	–	–	–
Bleed-Emissionen	–	–	–	– / 0,02	– / 0,02	– / 0,02	–	–	–

Die UN/ECE-Verordnung schreibt vereinfacht einen Emissionsgrenzwert von 2 g für den gesamten SHED-Test vor. Deutlich komplexere und restriktivere Emissionsstandards ergeben sich nach CARB-Gesetzgebung. Die Vorschrift LEV III legt dabei zwei Optionen fest. In der Option 1 beziehen sich die Grenzwerte wie in LEV II auf ein Fahrzeug, wohingegen in Option 2 ein Flottendurchschnittswert definiert ist. Während des SHED-Tests sind unterschiedliche Prüfzenarien zu bestehen. Beim Running-Loss-Test (RL) werden Kraftstoffdampfausgasungen gemessen, die während eines definierten Fahrzyklus auf einem Rollenprüfstand entstehen, wobei im EU-Szenario die Emissionsmessung im RL entfällt [7, 126]. Nach dem RL wird das Fahrzeug für eine bestimmte Zeit in einer SHED-Kammer heiß abgestellt (Hot-Soak) und die dabei entstehenden Emissionen gemessen. Nach dem Hot-Soak-Test (HS) erfolgt eine Tankatmungsprüfung, der sog. Diurnal-Test (DI), in dem mit einem definierten Temperaturprofil die Aufheizung und Abkühlung des Fahrzeuges während eines Tageszyklus nachgestellt wird. Im Gegensatz zu dem europäischen Prüfzyklus des UN/ECE-Reglements ist in der CARB-Gesetzgebung nicht nur ein eintägiger, sondern auch ein zwei- bzw. dreitägiger DI angesetzt. Im HS und DI ist ein gemeinsamer Grenzwert vorgeschrieben. Neben den genannten Testfällen definiert die LEV III-Verordnung je nach Option 1 oder 2 zusätzliche Emissionsstandards. Dazu zählen Grenzwerte für reine Kraftstoffdampfemissionen aus dem TES (Fuel-Emissionen) sowie die aus dem Adsorber diffundierenden HC-Emissionen eines abgestellten Fahrzeuges (Bleed-Emissionen) [133, 136]. Ein Vergleich beider Optionen verdeutlicht, dass die Grenzwerte der zweiten Variante, bezogen auf die Fahrzeugflotte im DI sowie dem HS, strikter reguliert sind. Gleichzeitig sieht die Option 1 eine Null-Regulierung für Fuel-Emissionen vor. Hierbei darf während des Prüfzyklus keine Kraftstoffdampf aus dem TES entweichen. Im Unterschied zu den EU-Anforderungen sind die Emissionsstandards nach CARB deutlich schärfer reguliert. Es darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass sich die Prüfbedingungen beider Regulierungen im SHED-Test voneinander unterscheiden – z. B. in Bezug auf die Fahrzyklen, Temperaturen sowie Prüfkraftstoffe [141, 144].

3.1.2 Testprozeduren und Prüfzyklen

Der SHED-Test stellt den Ausgangspunkt in der Ermittlung von Kraftstoffdampfemissionen dar und ist je nach CARB- und UN/ECE-Gesetzgebung unterschiedlich im Ablauf [141, 144]. Dieser ist in Abb. 3.1 für die einzelnen Prüfzenarien der Fahrzeugklassen PC und LDT zusammengefasst und wird nachstehend darauf basierend erläutert.

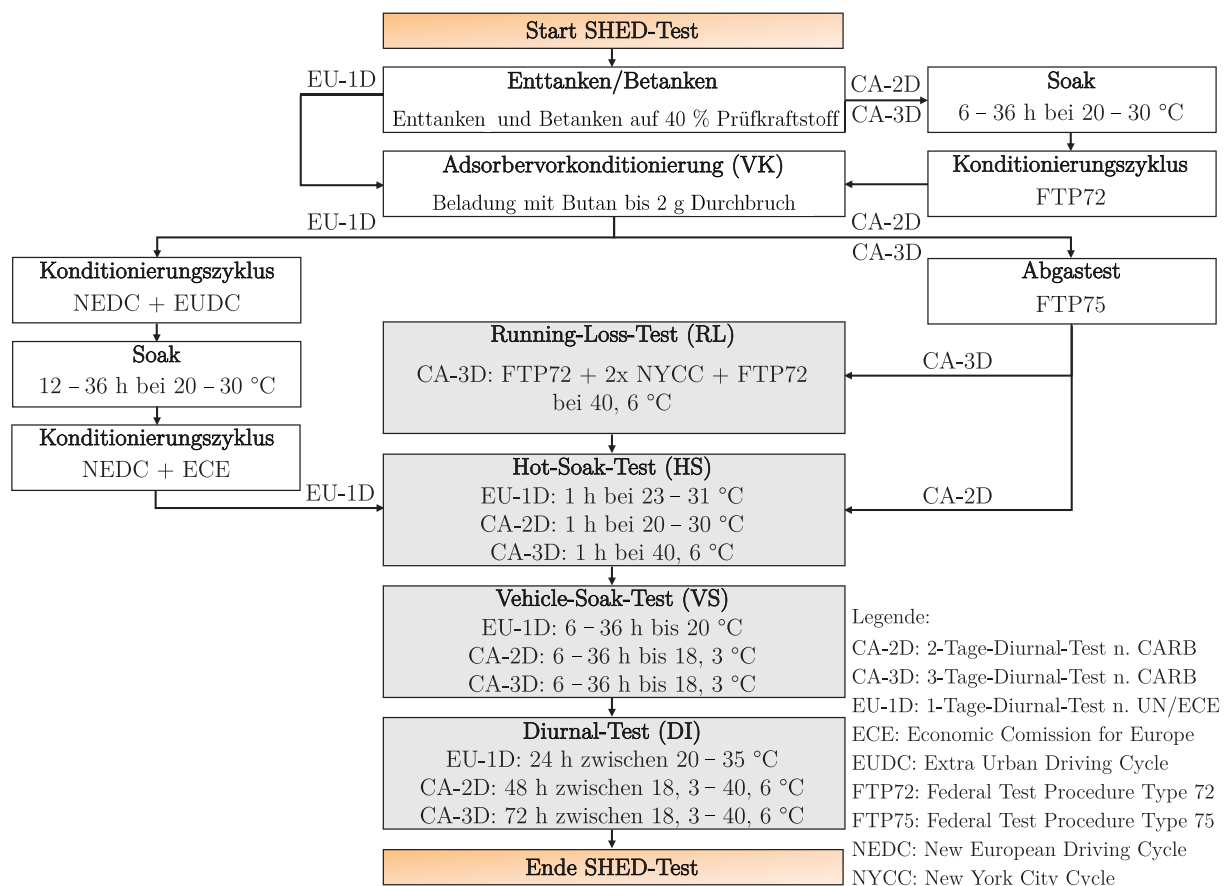


Abbildung 3.1: Darstellung des Ablaufs verschiedener SHED-Tests zur Bestimmung von Kraftstoffdampfemissionen nach CARB [144] und UN/ECE [141]. Darin signalisieren die grauen Boxen Testabschnitte einer Emissionsmessung.

Die einzelnen Teilprozesse des SHED-Tests sind schrittweise durchzuführen und können in folgende Phasen aufgeteilt werden:

1. Fahrzeugkonditionierung vor Adsorbervorkonditionierung

Zu Beginn des SHED-Tests ist der Zustand des Fahrzeuges hinsichtlich der Adsorbervorkonditionierung sowie des Anteils an verdampftem und flüssigem Kraftstoff im Tank unbekannt. Um die Reproduzierbarkeit für alle Prüfzenarien zu gewährleisten, ist es erforderlich, gleiche Anfangsbedingungen herzustellen. Infolgedessen wird der Tankinhalt abgelassen und kurz darauf der Tank mit 40 % seines Nennvolumens mittels eines definierten Prüfkraftstoffes befüllt [135, 141]. Für die CARB-Gesetzgebung ist nach der Richtlinie LEV II ein sog. CARB-Phase-2- und in LEV III ein CARB-Phase-3-Kraftstoff vorgeschrieben [143, 145]. Für die

UN/ECE-Regulierung wird im Vergleich zu CARB ein geringer siedender Super- bzw. Super-Plus-Kraftstoff [141, 143] vorgesehen. Im Anschluss an die Betankung erfolgt im CARB-Fall (im Gegensatz zum EU-Szenario) ein Abstellen des Fahrzeuges (Soak) bei $20 - 30^\circ\text{C}$ für $6 - 36$ h. Danach findet auf einem Rollenprüfstand ein erster Konditionierungszyklus des Typs FTP72⁷ statt [134, 143]. Dieser entspricht einem gewöhnlichen innerstädtischen Fahrprofil im Berufsverkehr mit einer Dauer von 1369 s und weist eine Maximalgeschwindigkeit von $91,25 \text{ km h}^{-1}$ auf [143].

2. Adsorberkonditionierung (VK)

Nach der ersten Fahrzeugkonditionierung folgt für beide Gesetzgebungen eine vorgeschriebene Adsorberkonditionierung. Dabei wird der Adsorber in einer separaten Beladestation mit einer n-Butan-Stickstoffmischung eines molaren Mischungsverhältnisses von 50/50 % bis zu einem Durchbruch von 2 g n-Butan beladen [6, 133, 144, 146]. Die Bestimmung des Durchbruchs erfolgt anhand einer Massenbilanz eines in Reihe geschalteten Referenz-Aktivkohlefilters. Der Beladungsmassenstrom kann dabei bis zu 150 g h^{-1} betragen.

3. Fahrzeugkonditionierung nach Adsorberkonditionierung

Im zweiten Teil der Fahrzeugkonditionierung wird lediglich im EU-Fall ein Vorkonditionierungszyklus abgefahren. Dieser setzt sich aus einem NEDC-⁸ und einem zusätzlichen EUDC⁹-Zyklus zusammen [134, 141, 143]. Das NEDC-Fahrprofil beinhaltet eine mittlere Geschwindigkeit von $33,6 \text{ km h}^{-1}$ und dauert 1180 s. Der NEDC-Zyklus setzt sich aus einem ECE- und einem EUDC-Fahrprofil zusammen. Darin ist der innerstädtische ECE-Teilabschnitt 780 s lang und es werden Maximalgeschwindigkeiten von 50 km h^{-1} erreicht. Auf der anderen Seite ergeben sich im Außerortszyklus EUDC bei einer Fahrprogrammdauer von 400 s Geschwindigkeiten von bis zu 120 km h^{-1} . Direkt im Anschluss an das Fahrprofil erfolgt bei einer Umgebungstemperatur von $20 - 30^\circ\text{C}$ ein $12 - 36$ h langer Soak. Abschließend wird ein weiterer Konditionierungszyklus, indem neben dem EUDC- auch ein ECE-Abschnitt enthalten ist, abgefahren.

4. Abgastest

Im Unterschied zur EU-Richtlinie sieht die CARB-Verordnung einen Abgastest vor, bei dem ein FTP75-Zyklus gefahren werden muss [144]. Dieser basiert auf dem FTP72-Zyklus und stellt eine Erweiterung durch eine zusätzliche Leerlaufphase mit abgeschaltetem Motor (Dauer von 600 s) und einem angehängten Teilabschnitt des FTP72-Fahrprofils für zusätzliche 595 s [143, 146] dar. Die Abgasemissionen werden in einem separaten Gasbehälter direkt am Abgasstrang gemessen.

5. Running-Loss-Test (RL)

Der Running-Loss-Test entfällt für den 2-Tage-SHED-Test nach CARB (CA-2D) sowie für das 1-Tage-EU-Szenario (EU-1D). Für den 3-Tage-SHED-Test (CA-3D) wird eine konstante Umgebungstemperatur von $40,6^\circ\text{C}$ vorgeschrieben. Dabei werden neben zwei FTP72-Zyklen zusätzlich zwei innerstädtische NYCC¹⁰-Fahrprofile mit je 598 s bei maximal $44,6 \text{ km h}^{-1}$ gefahren. Diese Zyklen sind dem Berufsverkehr der Stadt New York nachempfunden. Die europäische Verordnung UN/ECE sieht keine Grenzwerte für den Running-Loss-Test vor. Demzufolge

⁷ Engl.: Federal Test Procedure Type 72 (deut.: bundesamtliche Testprozedur des Typs 72)

⁸ Engl.: New European Driving Cycle (deut.: Neuer Europäischer Fahrzyklus)

⁹ Engl.: Extra Urban Driving Cycle (deut.: Zusätzlicher Außerortszyklus)

¹⁰ Engl.: New York City Cycle (deut.: Zyklus der Stadt New York)

wird für den EU-Fall der Running-Loss-Test alternativ auch als SHED-Konditionierungsphase bezeichnet, in der die NEDC und ECE-Fahrprogramme nach der zwischenzeitlichen Soak-Phase des europäischen Konditionierungszyklus am Rollenprüfstand abgefahren werden.

6. Hot-Soak-Test (HS)

Die Heißabstellphase dauert in allen Varianten eine Stunde und unterscheidet sich lediglich im Temperaturniveau der jeweiligen Gesetzgebungen. Bei hohen Fahrzeugtemperaturen kann es an der Stelle durch lokale Temperaturunterschiede im Tank zu einer gewissen Kraftstoffdampfausgasung kommen.

7. Vehicle-Soak-Test (VS)

Der Vehicle-Soak-Test dient als Aquilibrierungsphase des Fahrzeuges, das innerhalb von 6 – 36 h auf die Starttemperatur des nachgeschalteten Diurnal-Tests abkühlt. Dabei kann das Abkühlprofil frei gewählt werden. Während der Vehicle-Soak-Phase wird infolge des sich näherungsweise einstellenden thermodynamischen Gleichgewichtes kein Kraftstoffdampf mehr im Tank generiert. Aus diesem Grund sind für diesen Abschnitt keine Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben.

8. Diurnal-Test (DI)

Der letzte Abschnitt des SHED-Tests markiert den Diurnal-Test, der gleichzeitig den entscheidenden Testabschnitt widerspiegelt. Bedingt durch die dynamischen Ad- und Desorptionsprozesse während der vorherigen Fahrzyklen, ist der Adsorber an der Stelle bereits vorbeladen. Hier besteht keine Möglichkeit mehr den Adsorber signifikant zu regenerieren. Es muss eine ausreichende AKZ des Adsorbers vorliegen, um die hohen Kraftstoffdampfmengen während der Aufheizphasen in der Diurnal-Phase aufnehmen zu können. Die CARB-Regelung sieht eine Einhaltung der Grenzwerte für den zwei- sowie dreitägigen SHED-Test vor. Im Gegensatz dazu wird aktuell in der UN/ECE-Verordnung nur ein eintägiger SHED-Test angesetzt. Die Temperaturen sind je nach Szenario unterschiedlich und liegen im EU-Fall um ca. 5 °C niedriger als in den Diurnal-Phasen nach CARB. Je höher die Temperatur und Dauer des SHED-Tests ist, desto größer ist auch die produzierte Kraftstoffdampfmenge im Tank. Demzufolge ist die Prüftemperatur neben der Kraftstoffzusammensetzung eine entscheidende Größe hinsichtlich des Kraftstoffdampfmanagements.

3.2 Kraftstoffdampfmanagement in Fahrzeugen

Das Kraftstoffdampfmanagement in PKW ist abhängig von der Wirkungsweise und den Betriebsbedingungen im TES, das neben der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber auch die Entstehung von Kraftstoffdampf im Tank reguliert. Aufgewärmt durch die Umgebung verdampft im Tank flüssiger Kraftstoff zu Kraftstoffdampf. Dabei findet der Verdampfungsprozess solange statt, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen beiden koexistierenden Fluidphasen ausgebildet hat. Die generierte Dampfmenge wird in den Adsorber geleitet und dort durch den darin ablaufenden Beladungsprozess zwischengespeichert. Auf diese Weise findet eine Reduzierung und im besten Fall eine Verhinderung von Kraftstoffdampfemissionen statt. Die Wechselwirkungen der relevanten Systemkomponenten im TES sowie deren Aufbau werden nachfolgend beschrieben.

3.2.1 Aufbau und Funktion des Tankentlüftungssystems

Das TES ist von dem jeweiligen Fahrzeugtyp bzw. dessen Antriebssystem und hinsichtlich der marktspezifischen Emissionsregulierung gleichzeitig auch vom jeweiligen Einsatzgebiet abhängig. In Abb. 3.2 ist der schematische Aufbau eines typischen TES für ottomotorisch betriebene PKW mit Hybridantrieb gezeigt.

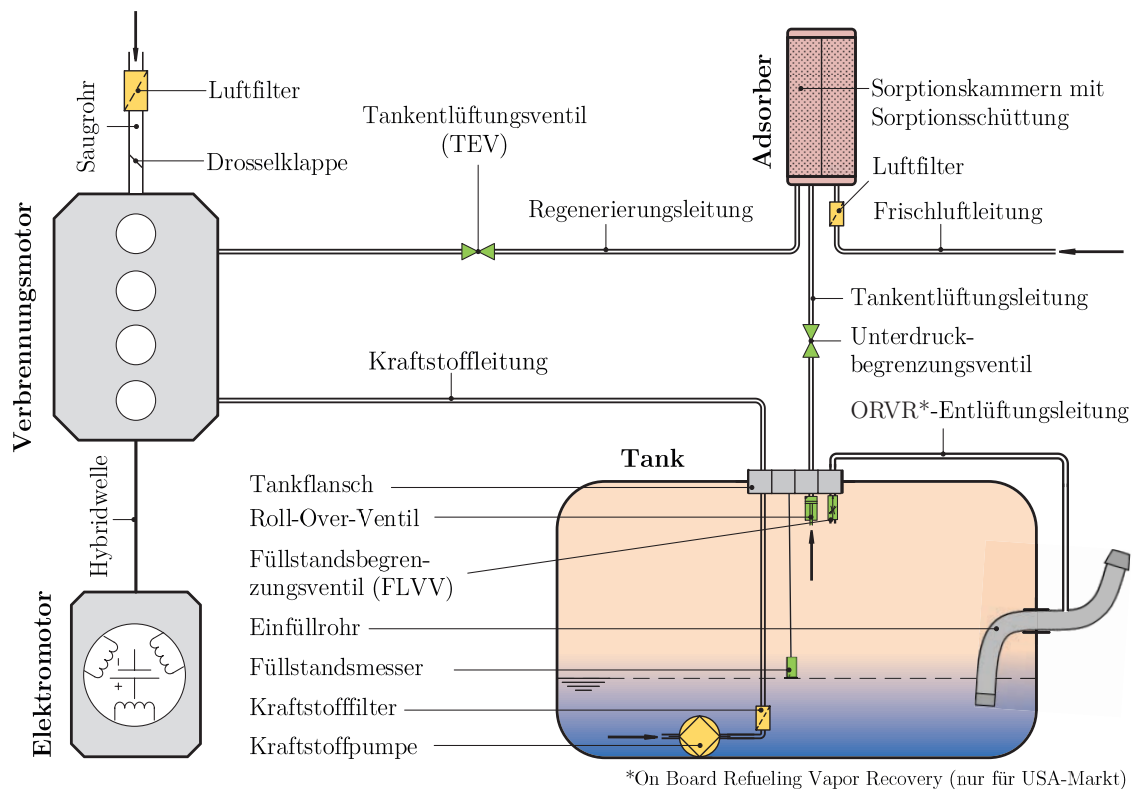


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Tankentlüftungssystems für ottomotorisch betriebene PKW mit Hybridantrieb.

In Hybridfahrzeugen ist der Verbrennungsmotor (VM) mit einem Elektromotor (EM) über eine Hybridwelle gekoppelt, wodurch je nach Bedarf die jeweiligen Antriebsmaschinen separat oder gemeinsam als Leistungsquelle eingesetzt werden können. Entscheidend für die Kraftstoffdampfverarbeitung ist primär der VM. Dieser wird klassischerweise mit Luft und flüssigem Kraftstoff als chemische Energiequelle versorgt. Beide Stoffe werden in einer integrierten Einspritzeinheit miteinander vermischt und im VM umgesetzt. Die Dosierung jeder Art an Massenströmen im VM erfolgt über das Motorsteuergerät, welches das erforderliche Kraftstoff-Luft-Mischungsverhältnis regelt. Durch eine Druckdifferenz im Saugrohr zwischen dem VM und der Atmosphäre wird Frischluft angesaugt. Dabei dosiert die Drosselklappe die geforderte Luftmenge. Gleichzeitig findet über eine Saugstrahlpumpe eine Ansaugung an flüssigem Kraftstoff statt, der nach anfänglicher Filterung im Kraftstofffilter anhand der Kraftstoffleitung dem VM zugeführt [147] wird. Alle Versorgungsleitungen sind über einen Tankflansch mit dem Tank verbunden. Ein sich darin befindender Füllstandsmesser gewährleistet, dass die Kraftstoffpumpe in allen Zuständen unter dem Flüssigkeitsspiegel bleibt, um eine Gasansaugung mit der Folge einer ungewollten Motorstörung zu verhindern. Eine weitere Möglichkeit dem VM ein Kraftstoffdampf-Luftgemisch zur Verbrennung bereitzustellen

bietet die Tankentlüftung. In einem geschlossenen Behälter würde während einer Aufheizung durch dessen Umgebung der Tankdruck infolge einer Dampfdruckerhöhung des Kraftstoffes über den Atmosphärendruck steigen. Um einer plastischen Verformung des Tanks vorzubeugen, wird dieser in Form eines offenen Systems mit der genannten Tankentlüftung ausgestattet – siehe dazu auch [147]. Der Verdampfungsprozess findet in diesem Fall im Kraftstoffbehälter näherungsweise isobar statt, sodass der generierte Kraftstoffdampf aus dem Tank in Richtung des Adsorbers entweicht und darin zwischengespeichert wird. Diese Phase ist unter der Bezeichnung Adsorptionsprozess bzw. Beladungsphase bekannt.

Während der Tankentlüftung wird der Unterdruck im Saugtrakt des VM ausgenutzt. Im Zustand einer Motoransaugung kann das Tankentlüfungsventil (TEV) geöffnet und über die Tankentlüfungsleitung am Adsorber Kraftstoffdampf aus dem Tank abgesaugt werden. Dieser wird anschließend durch die Regenerationsleitung in den Motor abtransportiert. Der beschriebene Vorgang wird als Desorptionsprozess bzw. Regenerationsphase bezeichnet, da bei einer Durchströmung des Adsorbers der sich darin vorliegende Kraftstoffdampf desorbiert. Ein Unterdruckbegrenzungsventil in der Tankentlüfungsleitung verhindert einen möglichen Unterdruck im Kraftstoffbehälter, der andernfalls eine plastische Verformung hervorrufen kann. Zudem schützt ein Roll-Over-Ventil (Überrollventil) den Adsorber vor einem Fluten mit flüssigem Kraftstoff. Dies kann bei starkem Schwappen im Tank während Berg- und Talfahrten eintreten.

Je nach Absatzmarkt wird primär zwischen zwei Tanksystemen unterschieden. Das beschriebene TES findet seinen Einsatz vorwiegend im europäischen Raum. Derartige Systeme werden ebenfalls im sog. Rest-der-Welt (RDW) eingesetzt, indem die zuvor in Kap. 3.1 vorgestellten USA-Gesetzesanforderungen keine Anwendung finden. Für USA-Fahrzeuge gilt die Sonderregelung, dass während des Betankungsvorgangs alle Gasmengen durch das TES zu verarbeiten sind. In der EU sowie dem RDW wird hingegen bereits bei der Betankung Kraftstoffdampf durch eine in der Zapfpistole integrierte Entlüftungsleitung abgezogen. Diese Regelung bedarf des Einsatzes von ORVR¹¹-Tanks. Den Unterschied zu konventionellen Tanksystemen stellt hierbei die ORVR-Entlüftungsleitung dar, die direkt am Einfüllstutzen montiert ist. Mit dieser ORVR-Entlüftung kann der wesentlich größere Dampf volumenstrom während der Betankung durch einen Unterdruck zwischen dem Einfüllrohr und der ORVR-Entlüftungsleitung in das Einfüllrohr zurückgeführt werden. Diese Rezirkulation ist notwendig, da der Adsorber die hohen Kraftstoffdampfmen gen in der kurzen Befüllungszeit des Kraftstoffbehälters nicht verarbeiten kann. Infolgedessen besitzt die ORVR-Entlüftungsleitung – im Vergleich zur typischen Entlüftungsleitung – einen deutlich brei teren Querschnitt. Um die hohen Dampfmen gen im Adsorber zu speichern, ist es erforderlich, diesen in Fahrzeugen mit ORVR-Entlüftung wesentlich größer zu dimensionieren. Ein Adsorber in USA-Fahrzeugen kann dadurch bis zu vierfach höher ausfallen als in EU-Automobilen [147].

3.2.2 Kraftstoffdampfentstehung im Tank

Die Nachbehandlung von Kraftstoffdampf im Adsorber ist unmittelbar von dessen Entstehung im Tank abhängig. Dementsprechend wichtig ist es den Prozess der Kraftstoffdampfentstehung genauer zu betrachten. Hierzu ist in Abb. 3.3 der tankinterne Kraftstoffverdampfungsprozess am Beispiel eines einfachen Tageszyklus schematisch dargestellt.

¹¹ Engl.: On Board Refueling Vapor Recovery (deut.: im Fahrzeug betankungsbedingte Dampfrückgewinnung).

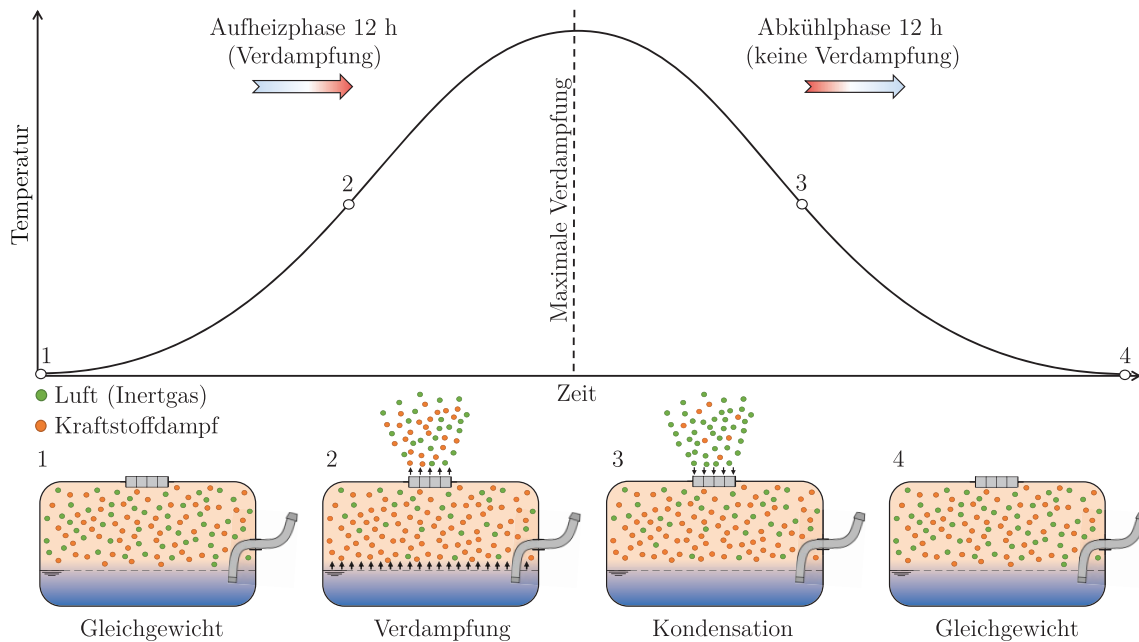


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Kraftstoffverdampfung im Tank am Beispiel eines einfachen Tageszyklus (DI) als Teil des SHED-Tests (vgl. Kap. 3.1.2).

Der flüssige Kraftstoff verdampft im Tank primär durch externe Wärmezufuhr aus der Umgebung und sekundär durch interne Wärmequellen wie z. B. Pumpen. Hohe Temperaturen und niedrige Drücke begünstigen den Verdampfungsprozess und erhöhen damit die Beladung im Adsorber. Ferner verdampfen leichtsiedende Kraftstoffsorten wie Benzin im Vergleich zu Diesel – infolge ihres höheren Dampfdruckes – bereits bei niedrigeren Temperaturen. Eine kritische Konstellation in Bezug auf das Kraftstoffdampfmanagement stellt demnach die Verbindung aus hohen Tanktemperaturen und leichtsiedenden Kraftstoffen dar. Zu Beginn des Temperaturverlaufs liegt idealerweise ein Phasengleichgewicht zwischen dem flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustand vor. Mit dem Start der Aufheizphase erhöht sich der Kraftstoffdampfdruck im Tank, sodass es zu einer Verdampfung des flüssigen Kraftstoffes kommt. Dabei wird ein Teil des Gasgemisches, bestehend aus Kraftstoffdampf und Luft, durch Expansion der Gasphase aus dem Tank ausgetragen. Da das thermodynamische Zweiphasensystem aus dampfförmigen und flüssigen Kraftstoff ein Phasengleichgewicht anstrebt, nimmt mit zunehmender Temperatur auch die Verdampfungsrate zu. Nach Erreichen der Maximaltemperatur im Tageszyklus endet die Dampfproduktion [59]. Der Kraftstoffdampf beginnt innerhalb der Abkühlphase zu kondensieren und eine Rückströmung an Umgebungsluft in den Tank stellt sich ein. Grund hierfür ist der absinkende Kraftstoffdampfdruck bei abfallender Temperatur, dabei muss bzgl. der Einhaltung des isobaren Zustandes die Gasmasse im Tank wieder erhöht werden. Die Frischluft wird durch den Adsorber hindurch in den Tank gesaugt, dabei kann – abhängig vom Beladungszustand des Adsorbers – eine partielle Desorption an Kraftstoffdampf mit entsprechender Rückströmung in den Tank stattfinden. Dieser Desorptionsprozess beginnt durch die absinkende Umgebungstemperatur und wird als Back-Purge-Prozess (deut.: Rückregenerationsprozess) bezeichnet. Die desorbierte Kraftstoffmenge kann während des Back-Purge-Prozesses bis zu 20 % der eigentlichen Adsorberkapazität ausmachen [59, 68, 69]. Primär fällt allerdings der Kraftstoffdampfanteil ab.

3.2.3 Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber

Sofern der VM im TES keinen Kraftstoffdampf aus dem Tank ansaugt, muss der Adsorber diesen aufzunehmen bzw. adsorbieren. Der Adsorptionsprozess ist jedoch endlich und abhängig von der AKZ des Adsorbers. Beim Erreichen der maximalen Beladungskapazität beginnt der einströmende Kraftstoffdampf durchzubrechen. Um diesen Durchbruch und damit Kraftstoffdampfemissionen zu verhindern, ist es erforderlich, den Adsorber während der Desorptionsphase im TES rechtzeitig zu regenerieren. Die Sorptionsprozesse sind somit entscheidend für die Auslegung des TES und ein elementarer Bestandteil im Kraftstoffdampfmanagement eines PKW. Auf Grund dessen sind beide Prozesse näher zu betrachten. Begonnen wird dabei mit dem Regenerationsprozess, der in Abb. 3.4 schematisch dargestellt ist.

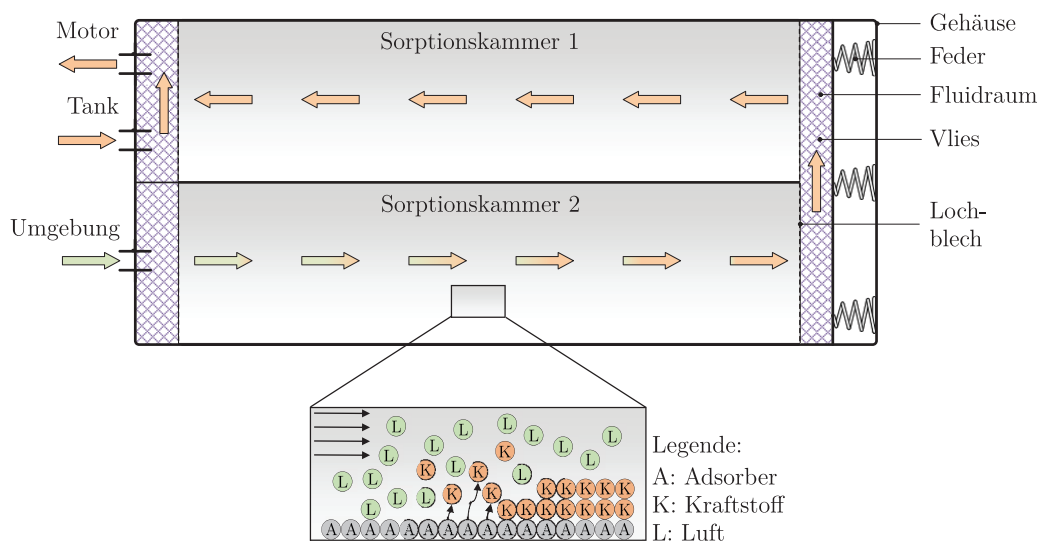


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau und Funktion eines Adsorbers im Desorptionsprozess.

Der Adsorber wird über einen Luftstutzen (Umgebungsanschluss), der mit einer Frischluftleitung verbunden ist, durchströmt. Dabei lösen sich die adsorbierten Kraftstoffmoleküle von der Adsorbensoberfläche und gehen in die Gasphase über. Der inerte Luftstrom transportiert die desorbierten Moleküle zum Motorstutzen, an dem diese aus dem Adsorber abgezogen werden. Gleichzeitig findet am Tankanschluss des Adsorbers eine direkte Weiterleitung der Kraftstoffdämpfe über den Motorstutzen in Richtung des VM statt. Verbunden sind beide Sorptionskammern mit einem Überströmkanal (Fluidraum), indem ein Vlies eingelegt ist. Das Vlies sorgt zum einen für eine Homogenisierung der Strömung und zum anderen vermindert es den Austritt an Kraftstoffdampf durch Diffusion der Kraftstoffmoleküle innerhalb des Festbettes. Dieses Phänomen tritt vorwiegend bei langen Standzeiten des Fahrzeuges ein und wird als „Bleeding“ bezeichnet [27]. Dabei kann es, bedingt durch Konzentrationsgradienten des Adsorptivs in der Adsorbensschüttung, in Form eines diffusiven Stofftransportes zu einem Austritt an Bleed-Emissionen kommen. Diese sind ebenfalls in der Emissionsgesetzgebung reguliert – vgl. Kap. 3.1.1. Mit einer räumlichen Trennung der Sorptionschüttungen in Form einer Gasschicht bzw. einem Vlies sind die Kraftstoffmoleküle gezwungen für den Weitertransport an der Partikeloberfläche zunächst in den gasförmigen Zustand überzugehen. Dieser Prozess ist endotherm und erfordert entsprechend einen zusätzlichen Energieaufwand,

sodass mit Hilfe der Fluidräume der Bleeding-Prozess signifikant reduziert werden kann. Ein zusätzliches Lochblech über dem Überströmkanal verhindert zudem den Austrag der Partikelschüttung aus den Festbetten. Die Desorption im Adsorber läuft endotherm ab, sodass währenddessen die Festbetten abkühlen. Infolge der Endothermie wird die Regeneration bei höheren Temperaturen begünstigt. Zudem führt eine Erhöhung des Spülstroms im Adsorber zu einer stärkeren Desorption. Der Spülstrom kann jedoch auf Grund der vereinzelt hohen Variation der Druckdifferenz zwischen dem Saugrohr und der Umgebung am VM nicht ohne Weiteres erhöht werden. Abhängig von der Last sowie Drehzahl des Motors wird das TEV anhand eines Motorsteuergerätes geregelt und damit die Spülluft limitiert. Im Durchschnitt lässt sich die Adsorber-Spülluftmenge auf ca. 1 % der gesamten Ansaugluft beziffern [137].

Der kritische Fall im TES ergibt sich, sobald das TEV geschlossen ist. Hierbei findet eine reine Beladungsphase statt, in der die aus dem Tank ausströmende Menge an Kraftstoffdampf vollständig im Adsorber aufgenommen werden muss. Eine derartige Beladungsphase ist in Abb. 3.5 skizziert.

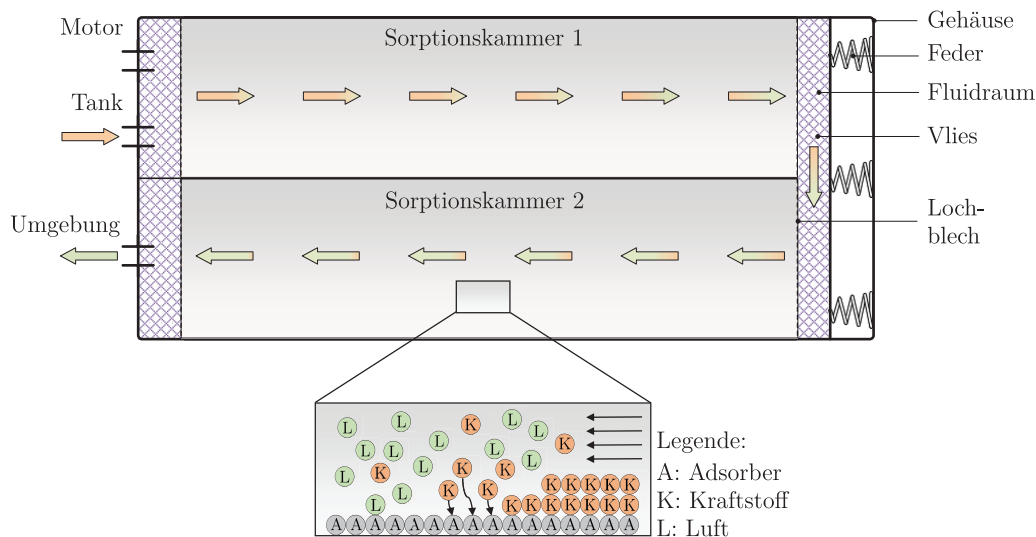


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau und Funktion eines Adsorbers im Adsorptionsprozess.

Die Beladungsphase tritt ein, sofern sich das Fahrzeug im Stillstand, im Betrieb des EM oder in bestimmten Lastfällen des VM befindet, in denen keine Ansaugung über die Regenerationsleitung möglich ist. In diesen Betriebszuständen findet im TES eine erhöhte Kraftstoffdampfproduktion statt. Innerhalb des Beladungsvorgangs werden die einzelnen Sorptionskammern des Adsorbers nacheinander beladen. Bedingt durch den exothermen Adsorptionsprozess heizen sich diese Festbetten währenddessen stark auf. Im Gegensatz zu der Desorption wird die Adsorption durch geringe Temperaturen begünstigt. Lässt sich der Adsorber nicht rechtzeitig regenerieren, da das TEV (abhängig vom Betriebszustand des Motors) weiterhin geschlossen bleibt, so tritt am Umgebungsanschluss des Adsorbers ein Durchbruch an Kraftstoffdampf ein. In diesem Fall entweichen die Verdunstungsemissionen aus dem TES in die Atmosphäre. Diesen Zustand gilt es zu verhindern.

3.3 Theorie zur Kraftstoffverdampfung

Ausgangspunkt für die Bestimmung der Kraftstoffverdampfung im Tank ist die Berechnung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes, kurz VLE¹². Zudem ist es erforderlich, die einzelnen Fluidphasen mit geeigneten Modellgleichungen thermodynamisch abzubilden, um Aussagen über die Wechselwirkungen intensiver Zustandsgrößen untereinander wie dem Volumen, Druck und der Temperatur treffen zu können. Darauf aufbauend lässt sich der Verdampfungsprozess bestimmen. Alle hierzu notwendigen Modellgrundlagen werden im Folgenden formuliert. Einen Überblick hierzu bietet unter anderem die Fachliteratur nach *Stephan et al.* [148], *Pfennig* [149] sowie *Baehr* [150].

3.3.1 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht

Das theoretische Fundament für die Berechnung von Phasengleichgewichten wurde von *Gibbs* Ende des 19. Jahrhunderts erarbeitet und dient heute noch als Ausgangspunkt zur Ermittlung des VLE von Mehrstoffsystemen. Das Phasengleichgewicht kann des Weiteren durch experimentelle Untersuchungen ermittelt werden. Dies ist jedoch mit sehr hohem praktischem Aufwand verbunden und kostenintensiv. Für komplexe Stoffgemische wie im Fall des Kraftstoffes existieren hierzu nach heutigem Stand keine exakten und allgemein gültigen Berechnungsansätze. Es lassen sich dennoch für die meisten technischen Zwecke mit bewährten Methoden und Modellansätzen hinreichend genaue Phasengleichgewichte bestimmen. Ausgangspunkt der VLE-Berechnung von Kraftstoffgemischen ist das thermodynamische Gleichgewicht (GG) für Mehrstoffgemische. Nur wenn in beiden Phasen neben der Temperatur T [K] (thermisches GG) sowie dem Druck p [Pa] (mechanisches GG) auch die gesamte Stoffmenge im Bilanzsystem N [mol] gleich ist, kann von einem thermodynamischen GG gesprochen werden [149, 151]. Zwar gilt im stofflichen Gleichgewicht, dass die Gesamtstoffmenge innerhalb einer Phase gleich sein muss, jedoch kann sich in Mehrstoffsystemen die Konzentration unterschiedlicher Spezies verändern. Demzufolge ist ebenfalls die komponentenspezifische Molmenge N_i [mol] variabel. Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen wird hinsichtlich der Definition des stofflichen Gleichgewichtes das chemische Potenzial μ_i [J mol⁻¹] eingeführt.

Das chemische Potenzial folgt aus der partiellen molaren Ableitung der freien Enthalpie G [J] bei konstantem Druck und Temperatur nach

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{i \neq j}}. \quad (3.1)$$

Die Herleitung dieses chemischen Potenzials ist im Anhang A.3 gezeigt. Jede Phase kann durch eine *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung vollständig charakterisiert werden. Für die Bestimmung des VLE eignet sich besonders die *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung der freien Enthalpie (*Gibbs-Energie*) $G(T, p, \mathbf{N})$, die von rein intensiven Größen wie der Temperatur, dem Druck sowie allen spezifischen Stoffmengen $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_{N_K}]$ abhängt. Der Vorteil dieser Fundamentalgleichung ist, dass diese durch ihre messbaren Zustandsgrößen vergleichsweise einfach bestimmt werden kann. Anders hingegen ergibt sich der Fall für die *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung der inneren Energie $U(S, V, \mathbf{N})$ [J] und Enthalpie $H(S, p, \mathbf{N})$ [J], die jeweils eine nicht messbare Entropie S [J K⁻¹] beinhalten. Die Herleitung dieser Fundamentalgleichungen ist im Anhang A.2 gezeigt.

¹² Engl.: vapor liquid equilibrium

Im Phasengleichgewicht zwischen der Dampf- (V) und Flüssigkeitsphase (L) gilt, dass die infinitesimale Änderung der freien Enthalpie im isothermen sowie isobaren Zustand $(\delta G)_{T,p,N_{j \neq i}}$ eines geschlossenen Systems Null sein muss. Lediglich in diesem Fall befindet sich das thermodynamische System in einem stabilen Gleichgewichtszustand [148, 149] – siehe hierzu auch Anhang A.4. Die Gleichgewichtsbedingung folgt damit nach

$$G^V = G^L, \quad (3.2)$$

bzw. durch Einsetzen der freien Enthalpie in die Definitionsgleichung des chemischen Potentials aus Gl. (3.1) mit

$$\mu_i^V = \mu_i^L. \quad (3.3)$$

Das chemische Potenzial der einzelnen Phasen lässt sich aus der *Gibbs'schen* Fundamentalgleichung in Bezug auf einen ausgewählten Referenzzustand bestimmen – vgl. Anhang A.3. Dabei ist für die Berechnung realer Fluide die Abweichung des Realverhaltens von dem idealer Fluidgemische zu berücksichtigen. Diese Differenz wird in der Mehrstoffthermodynamik durch die Einführung der sog. Fugazität f_i [Pa] beschrieben, die einen fiktiven Druck darstellt [148, 149, 152] und äquivalent zum chemischen Potenzial die Triebkraft eines Phasenübergangs darstellt. Für reale Gase wird der Druck durch die Fugazität substituiert und das chemische Potenzial ergibt sich aus der Beziehung

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{f_i}{p^0} \right), \quad (3.4)$$

wobei darin $\mu_i^*(p^0, T)$ das chemische Potenzial eines Reinstoffes (Index „*“) beim Referenzdruck p^0 im Referenzzustand (Index „0“) wiedergibt. Durch Einsetzen der obigen Gleichung in die Gleichgewichtsbedingung aus Gl. (3.3) folgt nach Kürzung des Referenzzustandes die elementare Isofugazitätsbedingung zu

$$\boxed{f_i^V(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = f_i^L(T, p, \tilde{\mathbf{x}})}. \quad (3.5)$$

Die Fugazität stellt eine partielle molare Zustandsgröße dar, die von der Temperatur, dem Druck sowie den stofflichen Molanteilen der jeweiligen Phase abhängt [153]. Darin setzt sich der Molanteilvektor $\tilde{\mathbf{y}} = [\tilde{y}_1, \dots, \tilde{y}_{N_K}] [-]$ und $\tilde{\mathbf{x}} = [\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_{N_K}] [-]$ aus den Stoffmengen N_i^V bzw. N_i^L bezogen auf die Gesamtmolmenge einer Phase N^V und N^L zusammen:

$$\tilde{y}_i = \frac{N_i^V}{N^V} \quad \text{und} \quad \tilde{x}_i = \frac{N_i^L}{N^L} \quad (3.6)$$

Das thermodynamische Verhalten der Dampfphase unterscheidet sich wesentlich von der einer Flüssigkeit. Begründet ist dieser Sachverhalt durch die vergleichsweise intensiven Molekularwechselwirkungen innerhalb dieses Aggregatzustandes. Diese resultieren aus zwischenmolekularen Kräften der Repulsion und Attraktion, den sog. *Van-der-Waals*-Kräften, die bei näher aneinander liegenden Teilchen stärker ausgeprägt sind [149, 154]. Ferner reagieren Flüssigkeiten hinsichtlich einer Dichteänderung weniger auf Druckunterschiede als die kompressible Gasphase und können dementsprechend oftmals als inkompressibel angenommen werden. Im unterkritischen Bereich sowie bei niedrigen Drücken ist es deshalb zweckmäßig zur Berechnung des VLE die Dampf- und Flüssigkeitsphase getrennt zu behandeln. Dies bedeutet, dass die Fugazität für beide Aggregatzustände durch zwei unterschiedliche Modellansätze gelöst wird. Im Allgemeinen lässt sich die Fugazität eines Fluides – speziell für die Dampfphase – über einen zusätzlichen Korrekturfaktor, den nach *Lewis* [155] definierten sog. Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i [-]$ beschreiben, der ein Maß für die Abweichung

des Realgasverhaltens zum Verhalten idealer Gase [148] darstellt. Der Fugazitätskoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Fugazität zum Partialdruck bzw. für Reinstoffe als Reinstofffugazität bezogen auf den Gesamtdruck mit

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i}, \quad (3.7)$$

bzw. in Reinstoffen nach

$$\varphi_i^* = \frac{f_i^*}{p}. \quad (3.8)$$

Der Fugazitätskoeffizient bildet sich aus der Differenz des chemischen Potentials realer Fluide aus Gl. (3.4) mit dem eines idealen Gases [148, 149, 152]. Für die Bestimmung des Fugazitätskoeffizienten wird eine thermische Zustandsgleichung (EOS¹³) benötigt. Diese kann explizit in Form des Volumens $V(T, p, \tilde{\mathbf{y}})$ oder des Druckes $p(T, V, \tilde{\mathbf{y}})$ formuliert sein. Eine EOS beschreibt per Definition nicht nur eine Phase, sondern alle auftretenden Phasen eines thermodynamischen Systems. Das Ergebnis ist die Bestimmungsgleichung des Fugazitätskoeffizienten durch eine druckexplizite oder volumenexplizite Form, die sich zu

$$\ln \varphi_i = \int_0^p \left(\frac{\tilde{V}_i}{\tilde{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (3.9)$$

$$\ln \varphi_i = \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} - \frac{\tilde{R}T}{p} \right) dV - \ln Z \quad (3.10)$$

schreiben lassen. Neben der universellen Gaskonstante \tilde{R} [J mol⁻¹ K⁻¹], dem Druck sowie der Temperatur wird in der volumenexpliziten Formulierung aus Gl. (3.9) zusätzlich das partielle Molvolumen

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} \quad (3.11)$$

mit der Einheit [m³ mol⁻¹] und in der druckexpliziten Variante aus Gl. (3.10) im Gegensatz dazu der sog. Realgasfaktor Z [-] nach

$$Z = \frac{pV}{N\tilde{R}T} = \frac{p\tilde{M}}{\rho\tilde{R}T} = \frac{p\tilde{V}}{\tilde{R}T} \quad (3.12)$$

benötigt. An der Stelle entspricht die Variable \tilde{V} [m³ mol⁻¹] dem Molvolumen. Die Definition des Realgasfaktors ist im Allgemeinen für ideale und reale Fluide gültig. Bei idealen Gasen besitzt dieser den Wert Eins, woraus die bekannte ideale Gasgleichung resultiert. Der Realgasfaktor gibt demnach die Abweichung realer Fluide vom Idealverhalten an.

Generell kann neben der Gasphase auch die Flüssigphase über den Fugazitätskoeffizienten berechnet werden. Da jedoch aktuell keine exakten EOS bekannt sind, die unterschiedlich ausgeprägte Wechselwirkungen in einer einzigen Gleichung zusammenfassen, empfiehlt es sich, Flüssigkeiten durch einen alternativen Ansatz zu berechnen. Dazu wird in der Gemischthermodynamik eine weitere Hilfsgröße eingeführt, die nach *Lewis* [155] als sog. Aktivität a_i [-] bekannt ist. Definiert wird die Aktivität wie folgt:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} = \tilde{x}_i \underbrace{\frac{\varphi_i}{\varphi_i^*}}_{\gamma_i} = \tilde{x}_i \gamma_i \quad (3.13)$$

¹³ Engl.: equation of state

Damit lässt sich die Abweichung realer Gemische zu einer idealen Mischung beschreiben. Diese kann durch die Einführung eines zusätzlichen Korrekturfaktors, dem sog. Aktivitätskoeffizient γ_i [–], zusammen mit dem Molanteil der Flüssigphase beschrieben werden. Der Aktivitätskoeffizient nimmt in idealen Gemischen den Wert Eins an. Der Aktivitätskoeffizient berechnet sich formal aus dem Exzessanteil der partiellen molaren *Gibbs*-Energie \tilde{G}_i^E [J mol^{–1}] und spiegelt den Unterschied realer Mischungseffekte zum Verhalten idealer Mischungen wider:

$$\tilde{G}_i^E = \sum_i^{N_K} \mu_i^E \tilde{x}_i = \tilde{R}T \sum_i^{N_K} \ln(\gamma_i) \tilde{x}_i \quad (3.14)$$

Die Herleitung dieser Bestimmungsgleichung ist im Anhang A.3.2 gezeigt. Durch Einsetzen der Realfluidparameter aus Gl. (3.7) und Gl. (3.13) in die Isufugazitätsbedingung aus Gl. (3.5) folgt daraus schließlich die Gleichgewichtsbeziehung realer Fluide mit

$$\varphi_i^V(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) \tilde{y}_i p = \gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) \tilde{x}_i f_i^{*,L}(T, p) \quad (3.15)$$

bzw. durch Substitution von $f_i^{*,L} = p \varphi_i^{*,L}$ gemäß Gl. (3.8) aus

$$\boxed{\varphi_i^V(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) \tilde{y}_i = \gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) \tilde{x}_i \varphi_i^{*,L}(T, p)} \quad (3.16)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung der Isufugazität enthält keine Vereinfachungen und ist allgemein gültig. Im Fall der Annahme idealer Gase ($\varphi_i^V \approx 1$) sowie einer idealen Flüssigkeit ($\gamma_i^L \approx 1$) reduziert sich die Isufugazität zu einer vereinfachten Gleichgewichtsbedingung, die als *Roult'sches* Gesetz bekannt ist. Darin wird die Reinstofffugazität der Flüssigkeit durch den Reinstoffdampfdruck bezogen auf den Gesamtdruck ($\varphi_i^{*,L} \approx p_{s,i}/p$) ersetzt.

3.3.2 Abbildung realer Fluidphasen

Zur Berechnung des Phasengleichgewichtes mit realen Fluiden nach Gl. (3.15) sind geeignete Modellansätze für die jeweiligen Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten zu wählen. Die hierfür relevanten, formalen Beziehungen werden an der Stelle zunächst für die Dampfphase und anschließend für die Flüssigkeitsphase aufgestellt.

Fluidmodelle für reale Dampfphasen

In einem Gasgemisch sind molekulare Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten gegenüber der Flüssigkeitsphase generell deutlich schwächer. Demzufolge lässt sich die Gasphase in Form des Fugazitätskoeffizienten einfacher bestimmen. In idealen Gasen (IG) gilt mit $\varphi_i^{V,IG} = 1$, dass die Fugazität dem Partialdruck des Dampfes entspricht. Je nach Anwendungsfall können unterschiedliche EOS für die Berechnung des Gasfugazitätskoeffizienten herangezogen werden. Dabei ist entscheidend aus welchen Komponenten sich das Gasgemisch zusammensetzt und wie hoch die Drücke sowie Temperaturen im zu betrachtenden System sind. Für die Beschreibung von Dampfgemischen stehen eine Vielzahl an theoretischen, semi-empirischen oder empirischen EOS zur Verfügung, die das Verhalten realer Fluide unterschiedlich genau wiedergeben können. Eine theoretische Formulierung der EOS für reale Gase liefert die Virialgleichung (VG) nach *Onnes* [156] aus dem Jahr 1901. Sie stellt eine Reihenentwicklung der idealen Gasgleichung nach dem Realgasfaktor (vgl. Gl. (3.12))

dar und beinhaltet temperatur- sowie konzentrationsabhängige Virialkoeffizienten, die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Teilchen wiedergeben. Prinzipiell ist eine exakte Ermittlung dieser Virialkoeffizienten durch aufwendige numerische Berechnungen der statistischen Thermodynamik möglich. Diese lassen sich für einfache kurzkettenige Moleküle wie Argon auch experimentell ermitteln. Die VG gibt das thermodynamische Verhalten bei geringen Dichten hinreichend genau wieder und ist für komplexe Gemische nur durch numerische Simulationen ausgehend von der statistischen Thermodynamik lösbar [149]. Da Kraftstoffgemische zu komplexen Mehrstoffgemischen zählen, ist es sinnvoll, hierzu auf semi-empirische Gleichungen wie kubischen EOS gemäß der *Van-der-Waals'schen* Theorie [157] zurückzugreifen.

Van der Waals (VDW) erweiterte die EOS idealer Gase durch Berücksichtigung molekularer Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Teilchen, die in Form eines attraktiven und repulsiven Terms in der VDW-EOS in Abhängigkeit von der Temperatur und des Gasvolumens V^V [m³] formuliert sind:

$$p(T, V^V) = \underbrace{\frac{\tilde{R}T}{\tilde{V}^V - b^{\text{VDW}}}}_{\text{repulsiver Term}} - \underbrace{\frac{a^{\text{VDW}}}{(\tilde{V}^V)^2}}_{\text{attraktiver Term}} \quad (3.17)$$

Dabei beschreibt der repulsive Term die Wechselwirkungskräfte von Teilchen, die sich durch Annäherung zueinander auf Grund ihres positiv geladenen Atomkerns voneinander abstoßen. Auf der anderen Seite nähern sich die Teilchen zueinander an, da sich die negativ geladenen Orbitale zum Ladungsausgleich an die positiv geladenen Atomkerne annähern – diese Wechselwirkung ist abhängig vom Abstand der Moleküle zueinander. Der Parameter b^{VDW} [m³ mol⁻¹] wird als molares Eigenvolumen bezeichnet und ist im Fall idealer Gase gleich Null. Auf der anderen Seite beschreibt a^{VDW} [Pa m⁶] den erforderlichen Druck um ein Fluid auf sein molares Eigenvolumen zu komprimieren und wird Kohäsionsdruck oder Binnendruck bezeichnet. Die VDW-Gleichung wurde im Laufe der Zeit stetig erweitert. Auf Grund dessen stehen heutzutage neue kubische EOS zur Verfügung stehen, die durch eine zusätzliche Implementierung eines temperaturabhängigen Kohäsionsdruckes eine realistischere Beschreibung des Fluidverhaltens wiedergeben können. Dazu zählen die semi-empirischen kubischen EOS nach *Soave-Redlich-Kwong* (SRK) [158] und deren Weiterentwicklung von *Peng & Robinson* (PR) [159]. Beide sind speziell für komplexe Mehrstoffsysteme wie Kraftstoffe wesentlich genauer als die VDW-EOS und demnach in der Modellierung von Modellkraftstoffen vorwiegend im Einsatz [160–162].

Im Gegensatz zu der Virialgleichung erlauben kubische EOS theoretisch auch die Abbildung der Flüssigphase, wobei für komplexe Stoffsysteme die Flüssigkeit damit oftmals unzureichend abgebildet wird. Generell ist je nach Stoffsystem zu entscheiden welche dieser kubischen EOS das reale Fluidverhalten am besten wiedergeben. Hinsichtlich der Modellierung von Phasenübergängen in Kohlenwasserstoffgemischen wird bevorzugt die PR-EOS der Form

$$p(T, V, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{V}^V - b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}})} - \frac{a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}})}{\tilde{V}^V (\tilde{V}^V + b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}})) + b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}) (\tilde{V}^V - b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}))} \quad (3.18)$$

benutzt [154, 161, 163, 164]. Dementsprechend wird diese ebenfalls in dieser Arbeit für die Beschreibung des Kraftstoffdampfes ausgewählt. Darin enthalten sind (ähnlich der VDW-EOS) ein stoffabhängiger Parameter für die Beschreibung des molaren Eigenvolumens $b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}})$ [m³ mol⁻¹] sowie ein temperatur- und stoffabhängiger Kohäsionsdruck $a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}})$ [Pa m⁶]. Das Eigenvolumen und der Kohäsionsdruck setzen sich aus den Werten der einzelnen Reinstoffe zusammen und können

über geeignete Mischungsregeln wie der Ein-Fluid-Theorie [149] zu einem gemittelten Gesamtwert umgerechnet werden. Diese Stoffparameter lassen sich zudem in eine dimensionslose Form

$$A^{\text{PR}}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{p}{(\tilde{R}T)^2} a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}}) \quad \text{und} \quad B^{\text{PR}}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{p}{(\tilde{R}T)^2} b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}) \quad (3.19)$$

überführen [165]. Die PR-EOS ist allein durch Kenntnis von Reinstoffdaten kalkulierbar.

Der gesuchte Fugazitätskoeffizient der Dampfphase kann durch die volumenexplizite Beziehung nach Gl. (3.10) berechnet werden. Hierzu ist die Kenntnis des Druckes sowie des Realgasfaktors erforderlich. Der Druck folgt dabei aus der PR-EOS nach Gl. (3.18) und wird in die Definition des Realgasfaktors aus Gl. (3.12) eingesetzt, der wiederum ein Teil des Fugazitätskoeffizienten nach Gl. (3.10) ist. Durch diese Substitution ergibt sich zusammen mit den dimensionslosen Modellparametern aus Gl. (3.19) der Fugazitätskoeffizient der Dampfphase mit

$$\ln \varphi_i^{\text{V}}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{B_i^{\text{PR}}}{B^{\text{PR}}} (Z^{\text{PR}} - 1) - \ln (Z^{\text{PR}} - B^{\text{PR}}) - \frac{A^{\text{PR}}}{\sqrt{8}B^{\text{PR}}} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^{N_K} \tilde{y}_j A_{i,j}^{\text{PR}}}{A^{\text{PR}}} - \frac{B_i^{\text{PR}}}{B^{\text{PR}}} \right) \ln \left[\frac{Z^{\text{PR}} + (1 + \sqrt{2}) B^{\text{PR}}}{Z^{\text{PR}} + (1 - \sqrt{2}) B^{\text{PR}}} \right]. \quad (3.20)$$

Die genaue Ausformulierung der hier enthaltenen, stoffspezifischen Modellparameter erfolgt im Modellierungsteil dieser Arbeit in Kap. 5.2.3.

Fluidmodelle für reale Flüssigkeitsphasen

In theoretischer Hinsicht kann die Flüssigphase analog zu der Gasphase mit einer kubischen EOS abgebildet werden. Praktisch gesehen ist die numerische Lösung einer EOS für eine VLE-Berechnung, in welcher der Realgasfaktor gleichzeitig für beide Phasen berechnet wird, überwiegend instabil [149]. Dies ist oft nur für leicht nicht-ideale Mischungen möglich. Kraftstoffe hingegen stellen auf Grund ihrer komplexen Zusammensetzung aus Leicht- und Schwersiedern eine nicht-ideale Mischung dar. Auf Grund der hohen molekularen Wechselwirkungen in flüssigen Kraftstoffen ist die Anwendung einer EOS aus heutigem Stand der Technik nicht zu empfehlen. Infolgedessen wird für die Berechnung der Flüssigphase ein Modellansatz gewählt, der sich aus der freien Exzessenthalpie gemäß Gl. (3.14) ableiten lässt und als G^{E} -Modell bekannt ist [148]. Im Gegensatz zu einer EOS ist mit der G^{E} -Modellierung keine vollständige thermodynamische Abbildung des pVT -Verhaltens innerhalb der Flüssigkeitsphase möglich. Dieser Informationsverlust ist in Bezug auf die Ermittlung des Phasengleichgewichtes als sekundär anzusehen. Im Vordergrund steht primär das Siedeverhalten im offenen System. Anders als bei einer EOS kann durch das Fehlen der vollständigen pVT -Information kein Fugazitätskoeffizient einer Mischung, sondern nur ein Reinstofffugazitätskoeffizient bestimmt werden. Für die Ermittlung der Flüssigkeitsfugazität ist bzgl. der Gleichgewichtsbedingung aus Gl. (3.15) neben einem Aktivitätskoeffizienten γ_i^{L} ebenfalls der Reinstofffugazitätskoeffizient $\varphi_i^{*,\text{L}}$ der flüssigen Komponenten zu bestimmen. Basierend auf der volumenexpliziten Formulierung des Fugazitätskoeffizienten nach Gl. (3.9) ist es für Flüssigkeiten vorteilhaft, das Druckintegral in einen

Referenzzustand der gesättigten Flüssigkeit (Index „s“) aufzuspalten:

$$\ln \varphi_i^{*,L}(T, p) = \int_0^p \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp = \underbrace{\int_0^{p_{s,i}} \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp}_{\ln \varphi_{s,i}^*} + \int_{p_{s,i}}^p \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (3.21)$$

Nach anschließender Integration und Substitution des gesättigten Fugazitätskoeffizienten eines Reinstoffes $\varphi_{s,i}^*$ [–] folgt die für die Reinstofffugazität der Flüssigkeit die Beziehung

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^{*,L}(T, p) &= \ln \varphi_{s,i}^* + \int_{p_{s,i}}^p \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} \right) dp - \ln \left(\frac{p}{p_{s,i}(T)} \right) \\ &= \ln \left(\frac{\varphi_{s,i}^* p_{s,i}(T)}{p} \right) + \int_{p_{s,i}}^p \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} \right) dp \end{aligned} \quad (3.22)$$

bzw. durch weitere Umformung und Substitution auch

$$\varphi_i^{*,L}(T, p) = \frac{p_{s,i}(T)}{p} \varphi_{s,i}^*(T) \Gamma_i^{*,L}(T, p). \quad (3.23)$$

Der hier enthaltene gesättigte Reinstofffugazitätskoeffizient ist anstatt des Druckes vom Reinstoffdampfdruck $p_{s,i}$ [Pa] abhängig und kann äquivalent zu dem Gasfugazitätskoeffizienten mit Gl. (3.20) bestimmt werden. Dabei entfallen für Reinstoffe jegliche Mischungsterme. In der Thermodynamik stehen für $p_{s,i}$ mehrere empirische Dampfdruckbeziehungen zur Verfügung. Die bekannteste ist dabei die *Antoine*-Gleichung oder die in dieser Arbeit genutzte verallgemeinerte Beziehung nach *Wagner* [166]. Ferner wird in Gl. (3.23) der Parameter $\Gamma_i^{*,L}(T, p)$ als dimensionslose *Poynting*-Korrektur [148, 152] bezeichnet, die den Kompressionseffekt einer reinen Flüssigkeit zum Gesamtdruck wiedergibt. Da flüssige Kraftstoffe mit guter Näherung als inkompressibel anzunehmen sind [148, 149], folgt die *Poynting*-Korrektur näherungsweise aus

$$\Gamma_i^{*,L}(T, p) = \exp \left(\int_{p_{s,i}}^p \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} \right) dp \right) \approx \exp \left(\frac{\tilde{V}_i^L}{\tilde{R}T} (p - p_{s,i}(T)) \right). \quad (3.24)$$

Das partielle Molvolumen der Flüssigkeit wird in der Praxis weitestgehend mit Korrelationsgleichungen wie der einfachen *Rackett*-Gleichung [167] ermittelt. Für die Abbildung des flüssigen Kraftstoffes wird eine genauere und erweiterte Form der *Rackett*-Gleichung nach *Spencer & Danner* [168] gewählt. Damit ist es möglich, ausschließlich durch Kenntnis der kritischen Reinstoffdaten, das molare Reinstoffvolumen in einem Flüssigkeitsgemisch zu ermitteln.

Abschließend ist zur Abbildung der Flüssigphase der Aktivitätskoeffizient durch ein geeignetes G^E -Modell zu bestimmen. Hierzu existieren in der Fachliteratur eine Reihe an Modellansätzen, die sich in ihrer Anwendbarkeit und Komplexität deutlich unterscheiden. Für die Berechnung der Kraftstoffverdampfung eignen sich der NTRL¹⁴-Ansatz nach *Renon & Prausnitz* [169], das UNIQUAC¹⁵-Modell von *Abrams & Prausnitz* [170] sowie der von *Frendenslund et al.* formulierte UNIFAC¹⁶-Ansatz [171]. Im NTRL-Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich die Flüssigkeitsmoleküle nicht willkürlich, sondern nach dem Prinzip einer lokalen Zusammensetzung und in Abhängigkeit des Ab-

¹⁴ Engl.: Non-Random Two Liquids

¹⁵ Engl.: Universal Quasi-Chemical

¹⁶ Engl.: Universal Functional-Group Activity Coefficient

standes zu ihren Nachbarteilchen anordnen. Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten ist dabei temperaturabhängig und erfordert die Kenntnis experimentell ermittelter binärer Wechselwirkungsparameter. Diese Stoffparameter sind sehr aufwendig zu bestimmen und nur für eine begrenzte Anzahl an Molekülen tabelliert [149]. Um dieser Problematik entgegenzuwirken, besteht die Möglichkeit das UNIQUAC-Modell zu verwenden. Im Gegensatz zum NRTL-Ansatz werden darin nicht die Komponenten als Ganzes angesehen, sondern in einzelne Segmente wie z. B. CH_2 - oder CH_3 -Gruppen unterteilt. Durch diese quasi-chemische Modellvorstellung ist es möglich, die Anzahl binärer Stoffparameter der einzelnen Moleküle deutlich zu reduzieren. Da in dieser Modellvorstellung nur binäre Stoffdaten betrachtet werden, ist die Extrapolation auf Mehrstoffgemische nur eingeschränkt möglich [149]. Der UNIFAC-Ansatz stellt eine Modifikation des UNIQUAC-Modells dar. Anhand von Abb. 3.6 sowie der dazugehörigen Tab. 3.2 wird im Folgenden der UNIFAC-Ansatz am Beispiel ausgewählter Kraftstoffkomponenten veranschaulicht.

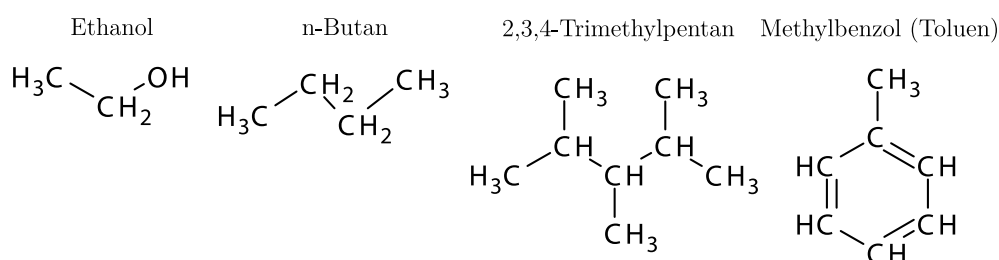


Abbildung 3.6: Strukturformeln einzelner repräsentativer Kraftstoffspezies.

Tabelle 3.2: Aufteilung einzelner Kraftstoffkomponenten in Strukturgruppen nach der UNIFAC-Methode.

Komponente	Summenformel	Anzahl an Strukturgruppen ¹					
		CH_3	CH_2	CH	OH	A-CH	A-CCH ₃
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	1	1	0	1	0	0
n-Butan	C_4H_{10}	2	2	0	0	0	0
2,3,4-Trimethylpentan	C_8H_{18}	5	0	3	0	0	0
Methylbenzol (Toluen)	C_7H_8	0	0	0	0	5	1

¹ Die Strukturgruppen mit dem Buchstaben A stehen für ein Benzolring in Aromaten.

Die Grundidee der UNIFAC-Methode liegt in der Aufteilung einzelner Moleküle in eine geringe Anzahl einfacher Strukturgruppen, die in der Mischung miteinander wechselwirken. Hierbei sind keine binäre Stoffdaten aus Experimenten erforderlich und es werden mit einigen wenigen Molekülgruppen nahezu alle Spezies abgedeckt. Dadurch kann eine Vielzahl unterschiedlichster Gemische repräsentiert werden, ohne die Stoffdaten der einzelnen Komponenten zu kennen. Dabei sind die erforderlichen Wechselwirkungsparameter der Strukturgruppen vollständig in thermodynamischen Stoffdatenbanken wie der DECHMA [172] oder dem VDI-Wärmeatlas [153] hinterlegt. Die Aufteilung in einzelne bekannte Strukturgruppen ist gerade für die zu betrachtenden Kraftstoffgemische von enormem Vorteil. Auf Grund dessen wird für diese Arbeit die UNIFAC-Methode ausgewählt. Output dieses Modellansatzes ist schließlich der gesuchte Aktivitätskoeffizient zur Abbildung der Flüssigkeitsphase, der sich z. B. in der Formulierung nach *Sørensen et al.* des VDI-Wärmeatlases

[153] wie folgt bestimmen lässt:

$$\ln \gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) = 1 - C_i^{\text{UF}} + \ln C_i^{\text{UF}} + D_i^{\text{UF}} \left[1 - \ln E_i^{\text{UF}} - 5 \left(1 - \frac{C_i^{\text{UF}}}{E_i^{\text{UF}}} + \ln \left(\frac{C_i^{\text{UF}}}{E_i^{\text{UF}}} \right) \right) \right] - \sum_j^{N_G} \left(F_j^{\text{UF}} \frac{G_{j,i}^{\text{UF}}}{H_j^{\text{UF}}} - J_{j,i}^{\text{UF}} \ln \left(\frac{G_{j,i}^{\text{UF}}}{F_j^{\text{UF}}} \right) \right) \quad (3.25)$$

Die darin enthaltenen Modellkoeffizienten $[C_i, \dots, H_j]$ werden im Modellierungsteil (Kap. 5.2.3) dieser Arbeit ausformuliert.

Mit Kenntnis der methodischen Ansätze für die Abbildung des VLE mit realen Fluiden lässt sich die Kraftstoffverdampfung im Tanksystem bestimmen. Der darin ablaufende Verdampfungsprozess kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die dazu relevanten Grundlagen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3.3.3 Verdampfungsprozess im Tanksystem

Im Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems findet makroskopisch kein Stoffwechsel statt und die Temperatur sowie der Druck sind in beiden Phasen gleich. Mikroskopisch gesehen tritt allerdings an der Phasengrenze ein Molekülaustausch auf. Jedes Fluid ist aus Teilchen zusammengesetzt, die temperaturabhängig eine gewisse kinetische Energie besitzen und folglich eine ungerichtete statistische Bewegung vollführen. Dabei kommt es an der Phasengrenze durch Moleküllkollisionen zu einem Teilchenübergang von einem Aggregatzustand in den anderen. Dieses Phänomen entspricht einem mikroskopischen Phasenwechsel. Durch die molekulare Verdampfung übt der Dampfdruck eine Druckkraft auf die Behälterwand aus. Je höher die Temperatur ist, desto intensiver ist auch die Teilchenbewegung und demnach der Dampfdruck im System. Gleichzeitig erhöht sich mit steigendem Druck die mikroskopische Kondensation der Moleküle. Pro Zeiteinheit verlassen ebenso viele Moleküle die Gasphase wie diese wieder in die Flüssigkeitsphase zurückkehren. Man spricht deshalb von einem dynamischen Gleichgewichtszustand. Die entscheidende Größe für die Charakterisierung der Verdampfungsneigung ist folglich der Dampfdruck. Dieser lässt sich grundsätzlich aus der Gleichgewichtsbeziehung nach *Clapeyron* (vgl. Anhang. A.4) ableiten [149–151]. Darauf basierend ergibt sich in differenzieller Form aus der Differenz der molaren Enthalpien \tilde{H}_i [J mol^{-1}] und damit der Verdampfungsenthalpie $\Delta\tilde{H}_{V,i}$ zusammen mit den Molvolumen \tilde{V}_i der einzelnen Komponenten einer Phase die Beziehung

$$\frac{dp_{s,i}}{dT} = \frac{\tilde{H}_i^V - \tilde{H}_i^L}{T(\tilde{V}_i^V - \tilde{V}_i^L)} = \frac{\Delta\tilde{H}_{V,i}}{T(\tilde{V}_i^V - \tilde{V}_i^L)}. \quad (3.26)$$

Für Temperaturen, die sich nicht in der Nähe des kritischen Punktes befinden (dies ist für die Kraftstoffverdampfung der Fall), ist das Molvolumen der Flüssigkeit im Vergleich zum Dampf vernachlässigbar ($\tilde{V}_i^L \ll \tilde{V}_i^V$). Ferner kann durch eine erste Annahme eines idealen Gases das molare Gasvolumen über das ideale Gasgesetz beschrieben werden, wodurch sich die Dampfdruckgleichung zu der speziellen Form der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung

$$\frac{dp_{s,i}}{p_{s,i}} = -\frac{\Delta\tilde{H}_{V,i}}{\tilde{R}} \frac{dT}{T^2} \quad \text{bzw.} \quad d(\ln p_{s,i}) = -\frac{\Delta\tilde{H}_{V,i}}{\tilde{R}} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.27)$$

vereinfacht. Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie ist sekundär und demnach gering ausgeprägt [149]. Dementsprechend ergibt sich nach dieser Variante der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der Temperatur. Diese Abhängigkeit wird zum Ableiten empirischer Potenzfunktionen des Dampfdruckes ausgenutzt, deren Koeffizienten aus standardisierten Dampfdruckexperimenten angepasst werden können. Die Literatur bietet dazu verschiedene Dampfdruckansätze. Zu den wichtigsten gehören die bekannte *Antoine*-Gleichung oder die in dieser Arbeit verwendete allgemeinere Polynomfunktion nach *Wagner* [166] (siehe auch [149]):

$$\ln \left(\frac{p_{s,i}(T)}{p_{c,i}} \right) = T_{r,i} \left[A_{s,i} (1 - T_{r,i}) + B_{s,i} (1 - T_{r,i})^{1,5} + C_{s,i} (1 - T_{r,i})^3 + D_{s,i} (1 - T_{r,i})^6 \right] \quad (3.28)$$

Hier ist die Temperatur in Form einer Substitution der reduzierten Temperatur ($T_{r,i} = T/T_{c,i}$) berücksichtigt. In Bezug auf die Ermittlung des Dampfdruckes werden konstante Reinstoffparameter wie der kritische Druck $p_{c,i}$ [Pa], die kritische Temperatur $T_{c,i}$ [K] sowie dimensionslose Modellkoeffizienten $[A_{s,i}, \dots, D_{s,i}]$ eingesetzt, die aus Dampfdruckexperimenten resultieren.

In einem offenen Tanksystem findet für jede Konstellation aus Temperatur und Druck eine bestimmte Verdunstung statt. Im Phasengleichgewicht wird vorausgesetzt, dass mikroskopisch gleichermaßen Moleküle eine Phase verlassen, wie in diese wieder zurückkehren. Ein solcher Zustand lässt sich in einem offen System nicht realisieren, da auf Grund der Konzentrationsgradienten zwischen der Umgebung und dem Tankinhalt zu keinem Zeitpunkt ein Gleichgewicht erreichbar ist. Bei geringen Temperaturen ist der Verdunstungsprozess allerdings vernachlässigbar gering und gleichzeitig langsam. Die Verdampfung kann in einem offenen System durch Sieden oder Verdunsten stattfinden. Für die Betrachtung der Kraftstoffverdampfung im Tank ist auf Grund der Betriebsbedingungen unter der Kraftstoffsiedetemperatur primär der Verdunstungsprozess relevant. Der Unterschied zwischen Verdunsten und Sieden liegt darin, dass eine Verdunstung nur dann stattfindet, wenn der Partialdruck p_i des zu verdampfenden Mediums (hier Kraftstoff „K“) kleiner als der Systemdruck ($p_K \leq p_{s,K}(T)$) ist. Dies ist lediglich der Fall, sofern neben der zu verdampfenden Substanz ein weiteres unlösliches Gas (hier das Inertgas „I“ wie z. B. Luft) im Behälter vorliegt. Das Inertgas weist dabei den restlichen Partialdruck p_I zur Einhaltung des konstanten Systemdruckes auf. Der Verdunstungsprozess findet nur an der Flüssigkeitsoberfläche statt und gilt als beendet, wenn bei einer bestimmten Temperatur der Partialdruck des Kraftstoffdampfes dem Sättigungsdampfdruck entspricht ($p_K = p_{s,K}(T)$). In diesem Zustand gilt das Dampfgemisch als gesättigt. Im Gegensatz dazu tritt der Siedeprozess erst nach vollständigem Austrag des Inertgases aus dem Tanksystem ein. Steigt die Temperatur im Tank bei konstantem Druck kontinuierlich an, so erreicht im Siedepunkt der zu verdampfende Kraftstoff den Gesamtdruck im Tank ($p_K = p$). Ab hier findet die Verdampfung nicht nur an der Phasengrenze, sondern auch im Inneren der Flüssigkeit durch Blasenbildung statt. In Abb. 3.7 ist zur Verdeutlichung des Verdampfungsprozesses im Tank der dazugehörige schematische Ablauf mit relevanten Verdampfungseigenschaften gezeigt.

Zu Beginn des Verdampfungsprozesses (Punkt 1) liegt bei niedriger Temperatur und konstantem Tankdruck ein näherungsweise gesättigter Zustand vor, indem bei gegebener Anfangstemperatur der Kraftstoffpartialdruck dessen Dampfdruck entspricht. Da sich das Inertgas nicht im flüssigen Kraftstoff löst, besteht der Flüssigkeitsmolanteil aus reinem Kraftstoff ($\tilde{x}_K = 1$). Dem entgegen setzt sich die Gasphase aus Inertgas (\tilde{y}_I) und dampfförmigen Kraftstoff ($\tilde{y}_K = 1 - \tilde{y}_I$) zusammen. Zum Verdampfungsbeginn ist die relative Menge (bezogen auf Anfangszustand) an aktuell verdampf-

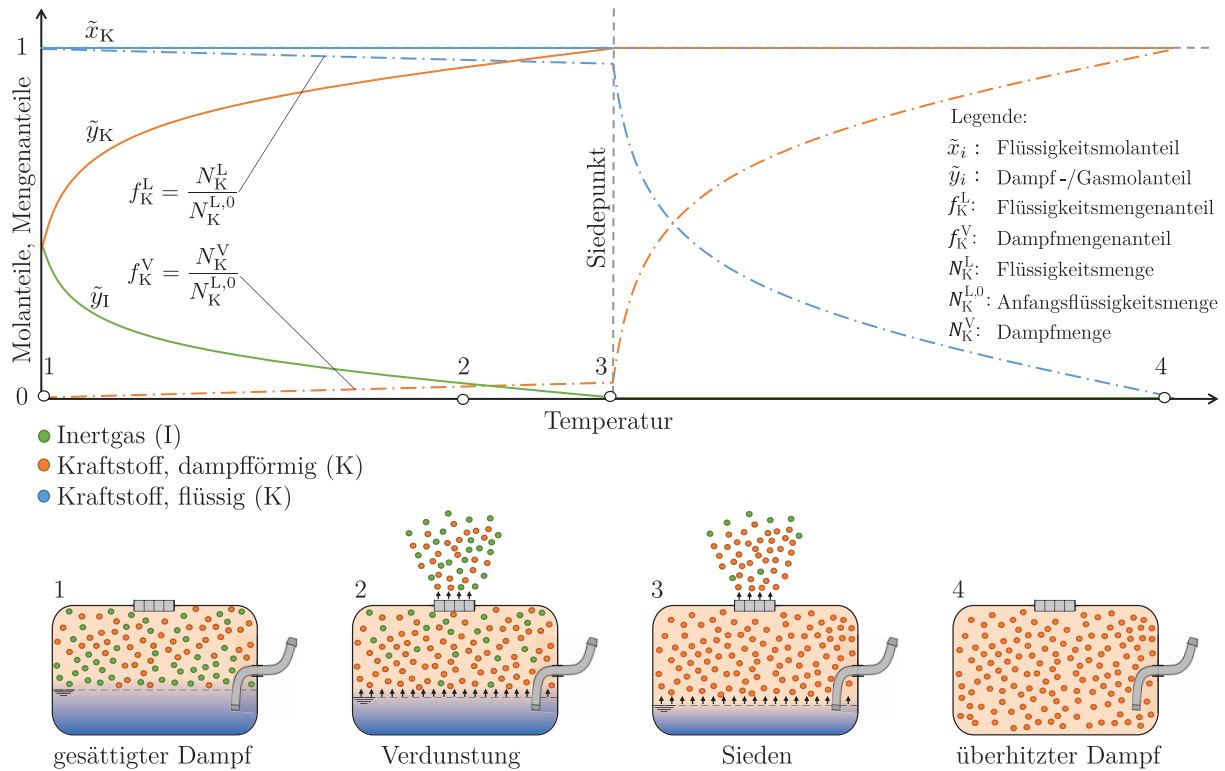


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Verdampfung im offenen Tanksystem bei kontinuierlich ansteigender Temperatur.

ten Kraftstoff f_K^V [–] gleich Null. Wird dem Tank externe Energie in Form von Umgebungswärme zugeführt, so steigt die Tanktemperatur an und der Verdunstungsprozess beginnt (Punkt 2). Da die Verdunstung lediglich an der Phasengrenze stattfindet, ist die Abnahme der Flüssigkeitsmenge verhältnismäßig gering und entsprechend der Mengenanteil der Flüssigkeit f_K^L hoch. Gleichzeitig verdrängt der entstehende Kraftstoffdampf das sich zuvor in der Gasphase befindliche Gasgemisch, sodass zunehmend Kraftstoffdampf zusammen mit Inertgas aus dem Tank ausgetragen wird. Für jede Konstellation aus Druck und Temperatur ist das System bestrebt, den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Betrachtet man eine Zerlegung der Temperaturerhöhung in infinitesimal kleine Schritte, so stellt sich für jede Temperatur ein Sättigungszustand ein, bevor mit einer Auslenkung der Temperatur wieder ein Ungleichgewicht entsteht und die Verdunstung weiter voranschreitet. Erreicht der Kraftstoffpartialdruck den Wert des Tankdruckes, so wird der Dampf gesättigt und der Gesamtdruck ist äquivalent zum Kraftstoffdampfdruck ($p_K = p = p_{s,K}(T)$). An diesem Punkt endet der Verdunstungsprozess. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur beginnt in der Flüssigkeit der Siedeprozess ein (Punkt 3). In diesem Zustand setzt sich die Gasphase nur noch aus reinem Kraftstoffdampf zusammen und es findet ein latenter Phasenwechsel statt, indem die zugeführte Wärmemenge als Verdampfungsenthalpie aufgebraucht wird. Dabei nimmt die Flüssigkeitsmenge deutlich ab bis nur noch ein überhitzter Dampf im Tank vorliegt (Punkt 4). Eine weitere Wärmezufuhr führt lediglich zu einer reinen Gasexpansion des Dampfes.

3.4 Theorie zur Sorptionsmodellierung

Die Erstellung eines mathematischen Modells für die Abbildung und Bewertung der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber erfordert im Vorfeld die Kenntnis über Modellgrundlagen bzgl. der darin ablaufenden Ad- und Desorptionsprozessen. Das Sorptionsverhalten ist dabei von thermodynamischen, kinetischen, energetischen sowie dynamischen Wirkungsweisen abhängig. Die dazu relevanten Modellansätze der Sorptionstheorie werden in diesem Teilkapitel erläutert.

3.4.1 Grundbegriffe und Prinzip der Sorption

Der Überbegriff der Sorption stellt grundsätzlich den physikalischen Vorgang dar, in dem sich Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen etc.) eines Fluides an eine kondensierte Phase wie einem Feststoff oder einer Flüssigkeit anreichern bzw. umgekehrt wieder davon lösen. Verteilen sich die aufgenommenen Teilchen im Inneren der Phase, dann handelt es sich um eine Absorption. Erfolgt im Gegensatz dazu eine Teilchenaufnahme nur an der Grenzfläche eines Stoffes, so wird von einer Adsorption gesprochen. Unter Desorption wird die Umkehrung der Adsorption verstanden. In diesem Zustand lösen sich die gebundenen Teilchen wieder von der Oberfläche der kondensierten Phase und gehen in das umgebende Fluid über. Nachfolgend werden unter dem Begriff der Sorption ausschließlich die physikalischen Phänomene der Ad- und Desorption einer Gasphase an einem Feststoff verstanden, da diese den Wirkungsmechanismus im Adsorber bei der Kraftstoffdampfnachbehandlung entsprechen. In der Sorptionstechnik haben sich zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen die Begriffsdefinitionen der IUPAC¹⁷ [173] durchgesetzt. Diese werden im Einzelnen zusammen mit dem Sorptionsprinzip anhand des in Abb. 3.8 visualisierten Adsorberaufbaus besprochen.

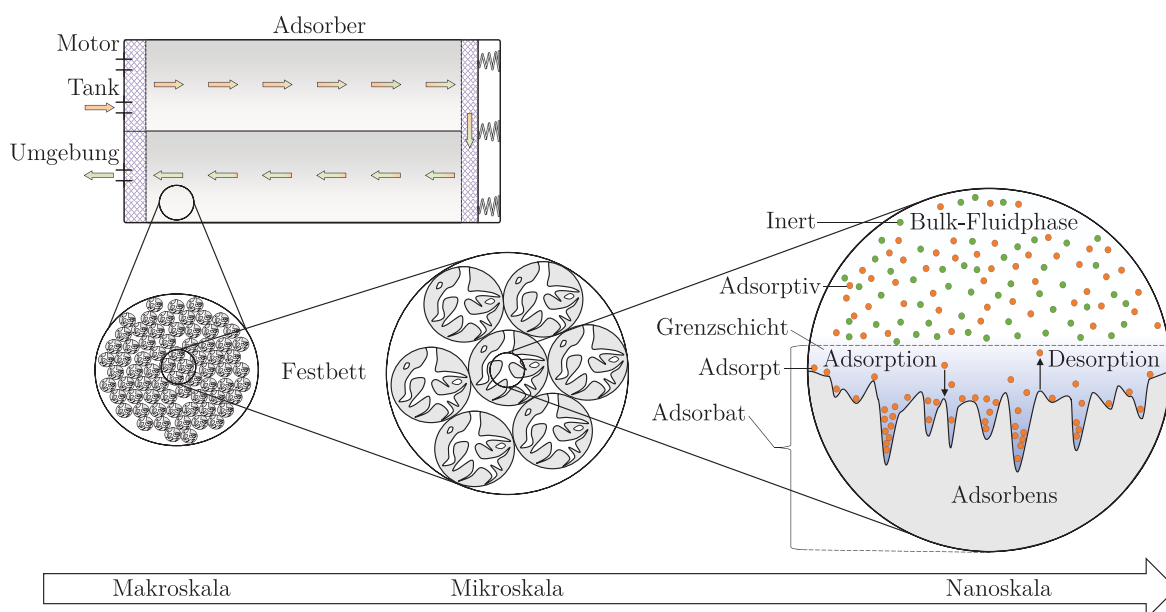


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Adsorbersystems für verschiedene Skalen und die dazugehörigen Grundbegriffe der Sorptionstechnik.

¹⁷ Engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry

Makroskopisch betrachtet stellt ein Adsorber ein Ein- oder Mehrkammersystem mit einer integrierten Schüttung aus porösen Feststoffpartikeln (Festbett) dar. An diesen Partikeln finden Ad- und Desorptionsvorgänge durch Wechselwirkung mit der umgebenden Bulk-Fluidphase statt. Das Wort Bulk (engl.: Menge) beschreibt dabei die Fluidmenge außerhalb der Partikelgrenzschicht, in der die Adsorptivkonzentration näherungsweise konstant ist. Die Partikel selbst bestehen mikroskopisch gesehen oftmals aus einem Porensystem. Dabei bildet die Partikeloberfläche (Adsorbens) mit der angrenzenden Bulk-Fluidphase eine Grenzschicht aus. Im Inneren dieser Grenzschicht findet auf molekularer Ebene der eigentliche Sorptionsvorgang statt. Die Bulk-Fluidphase setzt sich üblicherweise neben dem zu adsorbierenden Gas (Adsorptiv) auch aus einer inerten Komponente (Inert) zusammen, die keine oder eine zu vernachlässigende Bindung mit dem angrenzenden Feststoff eingeht. Bei Annäherung des Adsorptivs an die poröse Adsorbensoberfläche kommt es innerhalb der Phasengrenze zu einer intermolekularen Wechselwirkung des Adsorptivs mit den aktiven Zentren des Feststoffes und folglich zur Adsorption. Das am Adsorbens adsorbierte Adsorptiv wird als Adsorpt bezeichnet. Ferner lässt sich das Adsorbens mit dem darin enthaltenen Adsorpt sowie der umliegenden Grenzschicht zu einer komplexen Phase, dem Adsorbat, zusammenfassen.

Die Adsorptionsfähigkeit hängt maßgeblich von der chemischen Ladungsverteilung und Molekularstruktur des Adsorbens und Adsorptivs selbst ab. Grundsätzlich wird in der Sorptionstheorie zwischen einer physikalischen Bindung durch elektrostatische Wechselwirkungskräfte, der Physisorption oder einer kovalenten Elektronenpaarbindung infolge einer chemischen Reaktion, der Chemisorption, unterschieden – siehe dazu auch [174, 175]. Bei der Sorption von Gasteilchen an Feststoffen wie Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle findet allerdings vorwiegend die schwächere Bindung durch Physisorption statt. Eine Physisorption wird primär durch *Van-der-Waals*-Kräfte hervorgerufen, die sich aus Dipolkräften, Induktionskräften und Dispersionskräften zusammensetzen [176] und besonders in unpolaren Stoffen auftreten. Da die Elektronen eines Teilchens in seinen Orbitalen nicht fixiert sind, bilden sich durch eine Fluktuation der Ladungsverteilung Dipolmomente aus. Diese Dipolmomente rufen wiederum mit benachbarten Molekülen eine schwache Wechselwirkung hervor [176]. Je weiter beide Teilchen voneinander entfernt sind, desto schwächer ist auch die elektrostatische Anziehung und somit die physikalische Bindung. Die molare Sorptionsenthalpie liegt für eine Physisorption bei bis zu $90 \text{ [kJ mol}^{-1}]$ und ist gegenüber der starken Chemisorption von etwa $130 - 450 \text{ [kJ mol}^{-1}]$ deutlich niedriger [177]. Für eine Bewertung und Berechnung von Sorptionsprozessen ist im Vorfeld die Kenntnis folgender Materialcharakteristika erforderlich:

► Spezifische aktive Oberfläche (BET¹⁸-Oberfläche)

Zur Bewertung der Adsorptionskapazität wird in der Sorptionstechnik die spezifische aktive Oberfläche $\sigma_{\text{BET}} \text{ [m}^2 \text{ kg}^{-1}]$ nach der BET-Methode herangezogen, die durch eine monomolekulare Stickstoffadsorption bei 77 K nach z. B. der Norm DIN 66131 [178] bestimmt wird. Je größer diese Oberfläche ist, desto höher ist auch die Adsorptionskapazität des Adsorbens.

► Beladung

Die Beladung $X_i [-]$ gibt das Verhältnis aus der Adsorptmasse M_i^{A} , welche die komponentenspezifische Fluidmasse im Partikel darstellt ($M_i^{\text{A}} = M_i^{\text{PF}}$), zur Adsorbensmasse M^{S} bzw. Partikelfeststoffmasse ($M^{\text{PS}} = M^{\text{S}}$) wieder:

$$X_i = \frac{M_i^{\text{A}}}{M^{\text{S}}} = \frac{M_i^{\text{PF}}}{M^{\text{PS}}} \quad (3.29)$$

¹⁸ Brunauer, Emmet & Teller

Dabei wird allein die adsorbierte Spezies i (das Adsorpt) betrachtet und nicht adsorbierte Fluidteilchen in den porösen Kanälen des Adsorbens werden vernachlässigt. Ziel einer Adsorption ist es stets eine hohe Beladung zu erreichen.

► Partikeldichte (scheinbare Dichte)

Die Partikeldichte ρ^P , berechnet sich aus der Partikelmasse M^P und dem Partikelvolumen V^P bzw. dem Poren- ($V^{Po} = V^{PF}$) und Feststoffvolumen V^{PS} eines Partikels mit

$$\rho^P = \frac{M^P}{V^P} = \frac{M^{PF} + M^{PS}}{V^{PF} + V^{PS}}, \quad (3.30)$$

wobei die Partikelmasse aus der Fluidmasse M^{PF} und Feststoffmasse M^{PS} des Partikels zusammengesetzt ist. Die Partikelfeststoffmasse entspricht dabei der Adsorbensmasse. Je mehr Poren ein Partikel aufweist, desto geringer ist die Partikeldichte. Ein hoher Porenanteil ist vorteilhaft, da hierdurch mehr effektive Austauschoberfläche verfügbar ist.

► Partikelporosität

Die Partikelporosität lässt sich aus der Partikel- und Partikelfeststoffdichte ρ^{PS} (auch wahre Dichte genannt) nach

$$\varepsilon^P = \frac{V^{PF}}{V^P} = \frac{V^P - V^{PS}}{V^P} = 1 - \underbrace{\frac{M^{PS}}{M^P}}_{\approx 1} \frac{\rho^P}{\rho^{PS}} \approx 1 - \frac{\rho^P}{\rho^{PS}} \quad (3.31)$$

bestimmen. In der Fachliteratur wird die Feststoffmasse der Partikelmasse oftmals gleichgesetzt ($M^P \approx M^{PS}$), da die Fluidmasse in den Poren ($M^{PF} \approx 0$) vernachlässigbar ist [30, 33]. Durch hohe Partikelporositäten steht eine größere aktive Adsorbensoberfläche zur Verfügung.

► Bettporosität (Porosität des Festbettes)

Die Bettporosität gibt den Fluidanteil eines unendlich ausgedehnten Festbettes wieder und kalkuliert sich aus der Bettdichte ρ^{FB} (auch Schüttungsdichte genannt) zusammen mit der Partikeldichte nach

$$\varepsilon^{FB,\infty} = \frac{V^F}{V^{FB}} = \frac{V^{FB} - V^P}{V^{FB}} = 1 - \underbrace{\frac{M^P}{M^{FB}}}_{\approx 1} \frac{\rho^{FB}}{\rho^P} \approx 1 - \frac{\rho^{FB}}{\rho^P}. \quad (3.32)$$

Analog wie für die Partikelporosität wird auch an der Stelle die Partikelmasse mit der Gesamtmasse des Festbettes ($M^P \approx M^{FB}$) gleichgesetzt, da der Anteil der Fluidmasse gegenüber der Partikelmasse verhältnismäßig gering ausfällt [33].

► Spezifisches Porenvolumen

Das spezifische Porenvolumen

$$v^{Po} = \frac{V^{PF}}{M^P} \quad (3.33)$$

in $[\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$ gibt eine Auskunft über die Porengrößenverteilung im Partikel und ist eine entscheidende Kenngröße bei der Auswahl von Adsorbentien. Ermittelt werden das spezifische Porenvolumen sowie die Porengrößenverteilung über eine Quecksilberporosimetrie nach der Norm DIN 66133 [179] oder der Stickstoffsorptionsmethode nach der Norm DIN 66134 [180].

► Porendurchmesser

Der Porendurchmesser ist maßgeblich für die Sorptionseigenschaften eines Adsorbens verant-

wörtlich. In Abhängigkeit des Porenvolumens ergeben sich unterschiedliche Porendurchmesser d^{Po} [m], die nach der IUPAC-Nomenklatur [173] in vier Klassen eingeteilt werden. Diese sind in Tab. 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Klassifizierung von Poren in porösen Materialien nach IUPAC-Standard [173].

Porentyp	Porendurchmesser d^{Po} [nm]
Sub-Mikroporen	$< 0,4$
Mikroporen	$0,4 - 2$
Mesoporen	$2 - 50$
Makroporen	> 50

Zusätzlich dazu ist in Abb. 3.9 das Porensystem eines porösen Adsorbenspartikels illustriert.

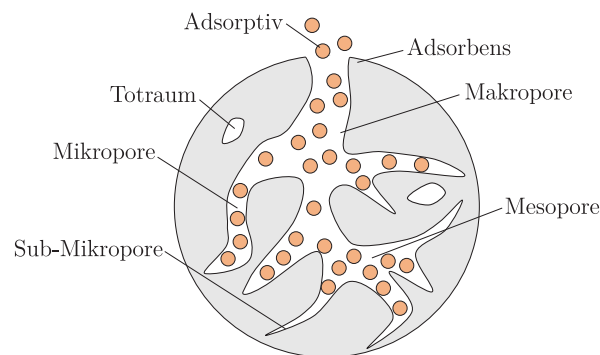


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Porenstruktur eines Adsorbenspartikels.

Die Makro- und Mesoporen sind vorwiegend für die Gewährleistung des Stofftransportes der Adsorptive im Adsorbenspartikel zuständig und tragen dementsprechend wenig zu der spezifischen aktiven BET-Oberfläche bei. Die eigentliche Adsorption findet hingegen in den Mikroporen statt [30, 174]. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv am größten. Sub-Mikroporen stellen Toträume dar, die für Adsorptive oft unerreichbar sind. Der Porendurchmesser darf zum einen nicht zu klein sein, um den Transport des Adsorptivs an die Adsorbensoberfläche zu gewährleisten und zum anderen muss er klein genug gewählt werden, damit eine Adsorption durch ausreichende Molekularwechselwirkungen stattfindet.

► Volumenspezifische Austauschoberfläche

Die volumenspezifische Austauschoberfläche a^V [m^{-1}] ist definiert zu

$$a^V = \frac{A_{\text{eq}}^{\text{P}}}{V_{\text{eq}}^{\text{P}}} = \frac{6}{d_{\text{eq}}^{\text{P}}} \quad (3.34)$$

und gibt die zur Adsorption erforderliche Partikeloberfläche pro Volumen eines kugeläquivalenten Partikels an. Die Partikeloberfläche stellt gleichzeitig die effektive Austauschfläche $A^{\text{eff}} = A_{\text{eq}}^{\text{P}}$ [m^2] dar, mit deren Zunahme die Adsorptionskapazität steigt.

► Realer und kugeläquivalenter Partikeldurchmesser (Korndurchmesser)

Der Partikeldurchmesser d^{P} lässt sich durch optische Messverfahren wie einer Partikelmikroskopie ermitteln und hängt hauptsächlich von der Verarbeitung und Struktur des Adsorbens

ab. Für Monolith- oder Faserstrukturen wird alternativ die Bezeichnung des Korndurchmessers benutzt. Je kleiner der Partikeldurchmesser ist, desto kürzer sind die Transportwege von der Bulk-Fluidphase bis zu der aktiven Oberfläche des Adsorbens – entsprechend höher ist die Adsorptionsrate (vgl. [181]). Für die Berechnung der Stofftransportkinetik ist teilweise ein kugeläquivalenter Partikeldurchmesser d_{eq}^{P} erforderlich, der sich mit

$$d_{\text{eq}}^{\text{P}} = \left(\frac{6V^{\text{P}}}{\pi} \right)^{1/3} \xrightarrow[\text{Zylinder}]{\text{für}} d_{\text{eq}}^{\text{P}} = d^{\text{P}} \left(\frac{3}{2} (d^{\text{P}})^2 l^{\text{P}} \right)^{1/3} \quad (3.35)$$

und der Kenntnis des Partikelvolumens V^{P} bestimmen lässt. Für zylindrische Partikel reicht hierzu die Angabe der entsprechenden Länge l^{P} [m] sowie des Durchmessers d^{P} .

3.4.2 Thermodynamik der Sorption

Ein charakteristisches Maß bzgl. der Aussage darüber, wie effizient eine Ad- oder Desorption stattfinden, ist das Sorptionsgleichgewicht. Dieses stellt gleichzeitig die thermodynamische Limitierung der Sorptionskapazität dar. Das Sorptionsgleichgewicht wird durch die Gleichgewichtsbeladung X_i^{GG} [–] approximiert, die als Funktion der Temperatur und des Partialdruckes des Adsorptivs definiert ist. Das Sorptionsgleichgewicht lässt sich im Allgemeinen auf drei unterschiedliche Arten bestimmen: durch Sorptionsisosteren, Sorptionsisobaren oder Sorptionsisothermen. Diese Varianten sind in Abb. 3.10 dargestellt.

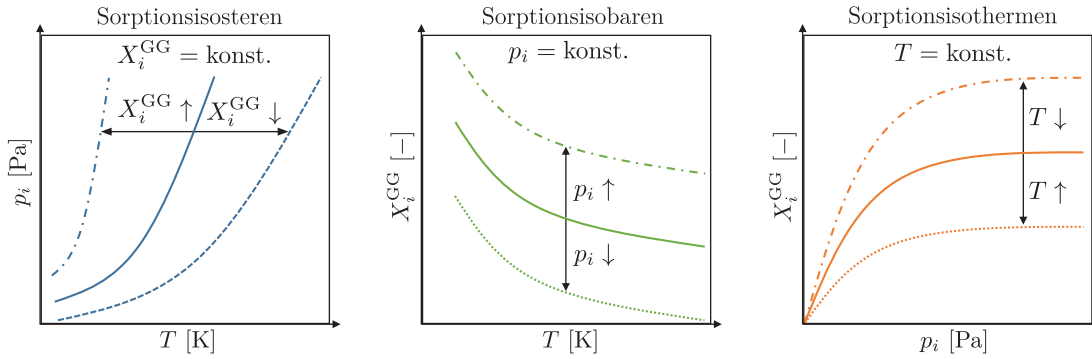


Abbildung 3.10: Darstellungsvarianten des Sorptionsgleichgewichts nach IUPAC [173] mit dem Partialdruck p_i [Pa], der Gleichgewichtsbeladung X_i^{GG} [–] und Temperatur T [K].

Eine Sorptionsisostere gibt für eine konstante Gleichgewichtsbeladung die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur wieder und kann zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie herangezogen werden. Ferner beschreibt die Sorptionsisobare die Änderung der Gleichgewichtsbeladung als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck. Dabei gilt, je höher der Partialdruck ist, desto höher auch die zu erreichende Beladung. Die dritte Art der Gleichgewichtsbeschreibung ist die Sorptionsisotherme, die den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsbeladung und dem Partialdruck bzw. auch dem relativen Sättigungsdruck des Adsorptivs mit

$$\theta_i(T) = \frac{p_i}{p_{\text{s},i}(T)} \quad (3.36)$$

für verschiedene Temperaturen wiedergibt. In der Praxis werden vorwiegend Sorptionsisothermen verwendet. Diese eignen sich besonders vorteilhaft zur Korrelation von Gleichgewichtsmessungen. Entsprechend gibt es in der Sorptionstechnik hierzu sechs unterschiedliche Isothermentypen, die in Abb. 3.11 bildlich dargestellt sind und nachstehend erläutert werden.

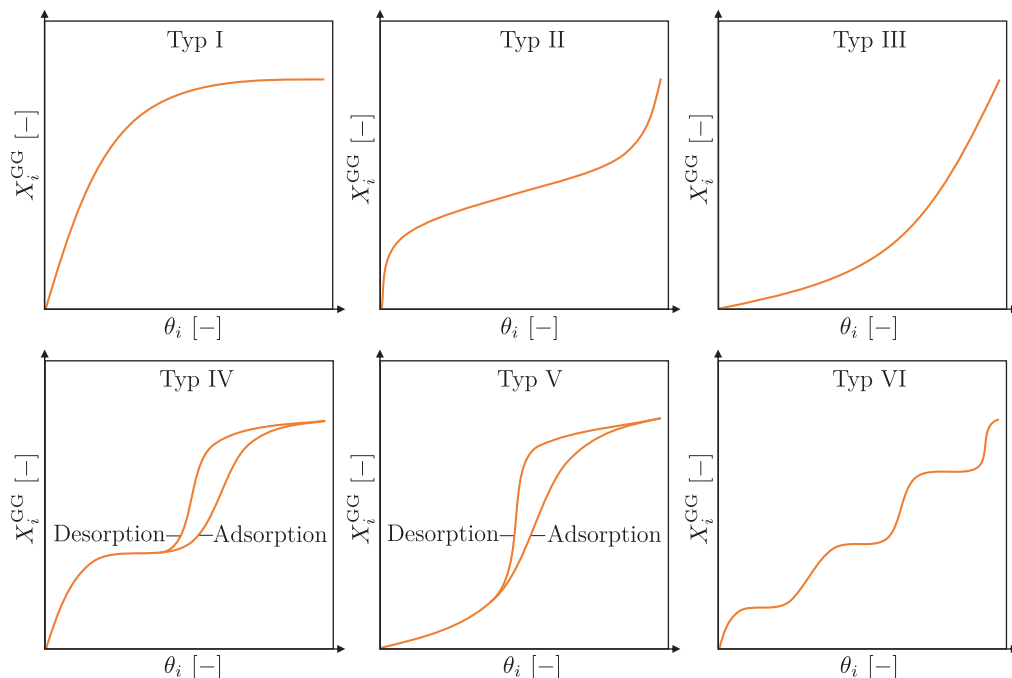


Abbildung 3.11: Klassifizierung von Sorptionsisothermen nach IUPAC [173] mit θ_i [-] als relativer Sättigungsdruck und X_i^{GG} [-] als Gleichgewichtsbeladung.

► **Typ I: Gesättigte Monoschichtsorptions**

Die Sorptionsisotherme des Typs I zeigt einen für die Adsorption günstigen konkaven Verlauf, sodass bereits bei geringen Partialdrücken vergleichsweise hohe Beladungen erreichbar sind. Auf der anderen Seite ist dieser Verlauf ungünstig für die Desorption. Bei geringem relativen Sättigungsdruck (wie in stark verdünnten Lösungen) ist der Isothermenverlauf näherungsweise linear und entspricht dem *Henry'schen* Gesetz. Mit zunehmender Adsorptivkonzentration erreicht die Isotherme ihren Sättigungszustand. Dieses Verhalten gleicht dem einer monomolekularen Bedeckung und kann bevorzugt durch die *Langmuir*-Isotherme [182] abgebildet werden. Typ I-Isothermen sind charakteristisch für mikroporöse Adsorbentien, in denen sich auf Grund ihres geringen Porenvolumens nur monomolekulare Schichten ausbilden können.

► **Typ II: Teilweise gesättigte Polyschichtsorptions**

Isothermen des Typs II beschreiben eine mehrschichtige Sorption, in der die erste Schicht gesättigt wird und sich demnach ein Zwischenplateau bildet, bevor durch weitere Partialdruckerhöhung zusätzliche Schichten ausgebildet werden. Eine solche Polyschichtsorptions lässt sich vorzugsweise durch die BET¹⁹-Isotherme [183] abbilden. Gerade makroporöse Adsorbentien neigen zu einer mehrschichtigen Sorption, da die vergleichsweise weite Porenstruktur die Möglichkeit bietet Moleküle aufeinander anzulagern. Beispiel hierfür ist die Adsorption von unpolaren Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle [30].

¹⁹ Brunauer, Emmet & Teller

► Typ III: Ungesättigte Polyschichtisorption

Der konvexe Sorptionsverlauf der Typ III-Isothermen ist ungünstig für die Adsorption, jedoch vorteilhaft für die Desorption. Dabei werden bereits vor Ausbildung der ersten Adsorptionsschicht parallel dazu Polyschichten ausgebildet. Diese Eigenschaft lässt auf eine relativ schwache Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens schließen wie es bspw. bei polaren Adsorptiven an unpolaren Oberflächen wie Wasser an Silicagel der Fall ist. Beschreiben lässt sich diese Sorptionsisotherme durch z. B. eine *Freundlich*-Isotherme [184].

► Typ IV: Teilweise gesättigte Polyschichtisorption mit Kapillarkondensation

Typisch in Typ IV-Isothermen ist die Ausbildung einer Hysterese im mittleren Partialdruckbereich, wodurch die Ad- und Desorption ein unterschiedliches Verhalten aufweisen kann. Davor entspricht die Isotherme dem Verlauf des Typs II. Die Sorptionshysteresen werden auf die Kapillarkondensation zurückgeführt, bei der es üblicherweise in mesoporösen Adsorbentien durch eine mehrschichtige Adsorption auf beiden Seiten einer Pore zum Zusammenschluss der Schichten kommt und somit die Pore verschließt. Durch den eintretenden Kapillareffekt bildet sich an der Phasengrenze ein Meniskus mit erniedrigtem Dampfdruck aus, der eine Desorption erschwert [33]. Beispiele für Typ IV-Isothermen sind Wasserdampf an Aktivkohle oder an hydrophobem Zeolith [183].

► Typ V: Ungesättigte Polyschichtisorption mit Kapillarkondensation

Die Typ V-Isotherme entspricht dem Verlauf des Typs III mit einer schwachen Adsorptionsfähigkeit, wobei es hierbei ebenfalls zu einer Kapillarkondensation kommt. Beispielfähig ist dazu die Adsorption polarer Substanzen an unpolaren Adsorbentien.

► Typ VI: Stufenweise gesättigte Polyschichtisorption

Die Sorptionsisotherme des Typs VI entspricht einer stufenweisen Typ II-Isothermen. Hier werden schrittweise einzelne Schichten gesättigt bevor eine neue Schicht entsteht. Dieses Phänomen tritt auf, sofern wie z. B. bei der Adsorption von Benzol an Zeolith unterschiedliche Sorptionspotenziale vorliegen [185].

Für die zu betrachtende Sorption von Kohlenwasserstoffen an unpolaren Adsorbentien wie Aktivkohle treten vorwiegend die Isothermentypen I und II auf. Zudem kann auch bei einer breiten Porenverteilung mit einem hohen Anteil an Mesoporen der Typ IV relevant sein. Die genannten Sorptionsisothermen lassen sich mathematisch aus theoretischen, semi-empirischen oder empirischen Ansätzen formulieren. Theoretische Beschreibungen bilden zwar die Mechanismen im Sorptionsgleichgewicht genauer ab, werden jedoch auf Grund ihrer Komplexität in Bezug auf die Adsorbermodellierung vorwiegend durch semi-empirische Sorptionsisothermen ersetzt. Diese beinhalten wiederum Modellparameter, die durch vergleichsweise einfache Gleichgewichtsmessungen ermittelbar sind. Nachfolgend werden ausgewählte Modellansätze vorgestellt, die in dieser Arbeit für die Abbildung der Kohlenwasserstoffsorption vom Typ I – IV relevant sind. Gegenstand dieser Formulierungen sind Einkomponentenisothermen für Gemische mit nur einer adsorptiven Spezies, die des Weiteren die Basis zur Mehrkomponentensorption bilden.

Sorptionsgleichgewicht nach Langmuir

Die einfachste Form einer nichtlinearen Sorptionsisotherme ist die erstmals von *Langmuir* [182] vorgestellte *Langmuir*-Isotherme des Typs I. Betrachtet wird eine monomolekulare Sorption des

Adsorptiv „A“ (bzw. i) bei der sich die Ad- und Desorption im dynamischen Gleichgewicht befindet und alle aktiven Zentren des Adsorbens „S“ energetisch gleichwertig sind (keine Wechselwirkung mit benachbarten Adsorptiven). In diesem Fall setzt jedes Adsorpt „AS“ die gleiche Menge an Sorptionsenthalpie frei. Dabei liegt im thermodynamischen Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die reversible Reaktion



zu Grunde. Aufbauend auf der chemischen Reaktionstechnik können Elementarreaktionen durch eine Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt werden, die von einem Konzentrationsmaß wie der Mol-dichte oder dem Partialdruck des Reaktanten abhängig ist. Für eine Gas-Feststoffreaktion wird zur Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit vorzugsweise der Partialdruck mit

$$r_m = k_m \prod_{i=1}^{N_K} p_i^{\nu_i} \quad (3.38)$$

vorgezogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_m der Reaktion m besitzt je nach Reaktionsordnung eine unterschiedliche Einheit $[\text{Pa}^{\nu_i} \text{s}^{-1}]$. Grund hierfür ist, dass sich r_m aus dem Produkt aller Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Reaktanten mit den dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten ν_i $[-]$ zusammensetzt. Darin gibt ν_i $[-]$ die Anzahl der sich an der Reaktion beteiligenden Teilchen einer Spezies i wieder. Ferner ist darin eine temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_m $[\text{Pa}^{\nu_i} \text{s}^{-1}]$ enthalten, die sich formal aus der kinetischen Gastheorie mit dem *Arrhenius*-Ansatz

$$k_m(T) = k_m^{\text{ref}} \exp\left(-\frac{\tilde{E}_{\text{Av},m}}{\tilde{R}T}\right) \quad (3.39)$$

berechnen lässt. Der Parameter $\tilde{E}_{\text{Av},m}$ $[\text{J mol}^{-1}]$ steht für die molare Aktivierungsenergie, die zum Start der Reaktion m benötigt wird und k_m^{ref} $[\text{Pa}^{\nu_i} \text{s}^{-1}]$ für den dazugehörigen, sog. präexponentiellen Faktor (auch Frequenzfaktor genannt). Wie in der Reaktionstechnik üblich, wird nachfolgend zur Unterscheidung der Gas- und Feststoffkonzentration Letztere mit rechteckigen Klammern geschrieben. Im Gleichgewicht sind die Hin- (m) und Rückreaktion ($m-1$) gleich, damit folgt nach Gl. (3.37) zusammen mit dem Geschwindigkeitsansatz aus Gl. (3.38) die Reaktionsgleichung

$$k_m p_i [S] = k_{m-1} p_{\text{AS}} [AS]. \quad (3.40)$$

Dabei setzt sich die Anzahl freier Oberflächenplätze im Adsorbens aus der maximalen Anzahl an aktiven Zentren $[S^{\text{max}}]$ und der adsorbierten Spezies zusammen:

$$\underbrace{[S]}_{\text{freie Zentren}} = [S^{\text{max}}] - \underbrace{[AS]}_{\text{belegte Zentren}} \quad (3.41)$$

Das Konzentrationsverhältnis aus belegten zu maximal verfügbaren, aktiven Oberflächenzentren

$$\Theta_i = \frac{[AS]}{[S^{\text{max}}]} \quad (3.42)$$

wird in der Sorptionstechnik als Bedeckungsgrad bezeichnet und stellt einen elementaren Bestandteil einer Sorptionsisothermen dar. Durch Einführung der Gleichgewichtskonstanten K_m^{GG} $[-]$, die dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten aus Hin- und Rückreaktion entspricht sowie der

Änderung der molaren *Gibbs*-Energie $\Delta\tilde{G}_{\text{So}}$ [J mol^{-1}] als Differenz der entsprechenden Aktivierungsenergien, folgt der elementare Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstanten nach

$$K_{\text{So}}^{\text{GG}}(T) = \frac{k_m}{k_{-m}} = \underbrace{K_{\text{So}}^{\text{GG,ref}}}_{k_m^{\text{ref}}/k_{m-1}^{\text{ref}}} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{\text{So}}}{\tilde{R}T}\right). \quad (3.43)$$

Durch Einbindung des relativen Sättigungsdruckes aus Gl. (3.36) und der Gleichgewichtskonstante aus Gl. (3.43) in Gl. (3.42) ergibt sich daraus die Beziehung

$$\Theta_i = \frac{[\text{AS}]}{[\text{S}^{\text{max}}]} = \frac{k_m p_i}{k_{m-1} p_{\text{AS}} + k_m p_i} = \frac{K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i}{1 + K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i}. \quad (3.44)$$

Hierbei entspricht der Partialdruck des Adsorpts p_{AS} , folglich der Adsorptivpartialdruck im Adsorbat, dem temperaturabhängigen Adsorptivdampfdruck $p_{\text{s},i}(T)$. An Stelle des Bedeckungsgrades wird üblicherweise die Formulierung über die Feststoffbeladung (Masse Adsorpt pro Masse Adsorbens) bevorzugt. Für ein Adsorptiv i folgt damit abschließend die bekannte Form der *Langmuir*-Isotherme mit

$$X_i^{\text{GG}} = X_i^{\text{max}} \frac{K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i}{1 + K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i}. \quad (3.45)$$

Für die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung und einem dazugehörigen, relativen Sättigungsdruck sind die zwei Parameter der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{So}}^{\text{GG}}$ und der maximalen monomolekularen Beladung X_i^{max} erforderlich. Diese lassen sich durch eine Kurvenregression aus Gleichgewichtsexperimenten bestimmen. Anders als die *Langmuir*-Isotherme wiedergibt, konnte bereits durch experimentelle Untersuchungen gezeigt werden, dass nicht nur X_i^{GG} , sondern auch X_i^{max} temperaturabhängig sind [30, 33]. Dies widerspricht der Annahme einer energetisch homogenen Beladungsschicht. Im Realfall desorbieren schwächer gebundene Teilchen der monomolekularen Schicht. Dieses Phänomen setzt eine nicht-konstante Sorptionsenthalpie voraus, die nicht der Annahme von *Langmuir* entspricht. Dennoch lässt sich die *Langmuir*-Isotherme zur Repräsentation einer Typ-I-Isotherme innerhalb eines Temperaturfeldes einsetzen. Dazu ist die maximale monomolekulare Beladung ähnlich der Gleichgewichtskonstante mit einer temperaturabhängigen Funktion zu approximieren. Hierzu empfiehlt es sich, beide Modellparameter basierend auf dem *Arrhenius*-Ansatz (vgl. (3.39)) [30, 33, 82, 96] mit

$$K_{\text{So}}^{\text{GG}}(T) = K_{\text{So}}^{\text{GG,ref}} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{\text{So}}}{\tilde{R}T}\right) = \exp\left(A_{\text{GK}} + \frac{B_{\text{GK}}}{T}\right) \quad (3.46)$$

und

$$X_i^{\text{max}}(T) = \exp\left(A_{\text{X}} + \frac{B_{\text{X}}}{T}\right). \quad (3.47)$$

zu formulieren. Die hier enthaltenen Koeffizientenpaare A_{GK} [–] und B_{GK} [K^{-1}] sowie A_{X} [–] und B_{X} [K^{-1}] resultieren aus der Kurvenregression eines experimentell ermittelten Isothermenfeldes.

Sorptionsgleichgewicht nach Brunauer, Emmet & Teller

Eine Erweiterung der klassischen *Langmuir*-Isotherme für rein monomolekulare Sorptionen vom Typ I stellt die von *Brunauer, Emmet & Teller* (BET) weiterentwickelte Form der nichtlinearen BET-Isotherme [183] dar. Diese bildet neben der Isotherme vom Typ I zusätzlich die gesättigte

sowie ungesättigte Mehrschichtisorption vom Typ II und Typ III ab. Neben der Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen der Ad- und Desorption wird die Adsorbensoberfläche als energetisch homogen angesehen, sodass jedes Adsorbt pro Schicht die gleiche Energiemenge freisetzt [175]. Lediglich in der ersten Schicht wird die vollständige Sorptionsenthalpie umgesetzt, die sich aus der Bindungs- und Verdampfungsenthalpie zusammensetzt. In allen weiteren Schichten, in denen sich die Adsorptive durch die Physisorption übereinander anordnen (Kondensation), wird allein die Verdampfungsenthalpie frei [33]. Begründet werden kann diese Annahme durch die zu vernachlässigende Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung infolge der kurzreichenden *Van-der-Waals*-Wechselwirkungskräfte bei genügend hohem Abstand zum Adsorbens. Nach der Bedingung eines dynamischen Gleichgewichts folgt für die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Schicht die Gleichung

$$r_1 = r_{-1} = r_2 = r_{-2} = \dots = r_m = r_{-m}. \quad (3.48)$$

Durch Einsetzen der elementarkinetischen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze (vgl. Gl. (3.40)) sowie der Anwendung einer Reihenentwicklung auf die *Langmuir*-Isotherme ergibt sich daraus die BET-Gleichung in temperaturabhängiger Form zu

$$X_i^{\text{GG}} = X_i^{\text{max}} \frac{K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i}{1 - \theta_i} \cdot \frac{1 - (N_{\text{BET}} + 1) \theta_i^{N_{\text{BET}}} + N_{\text{BET}} \theta_i^{(N_{\text{BET}}+1)}}{1 + (K_{\text{So}}^{\text{GG}} - 1) \theta_i - K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i^{(N_{\text{BET}}+1)}}. \quad (3.49)$$

Die BET-Gleichung zählt zu der Klasse der Drei-Parameter-Sorptionsisothermen, da hierbei die Schichtanzahl N_{BET} als zusätzlicher Modellparameter eingeführt wird. Dabei kann die maximale monomolekulare Beladung sowie die Gleichgewichtskonstante äquivalent wie für die *Langmuir*-Isotherme über den *Arrhenius*-Ansatz aus Gl. (3.46) und Gl. (3.46) temperaturabhängig formuliert werden. Alle Modellparameter folgen aus Regressionsanalysen mit experimentellen Gleichgewichtsdaten. Der Ursprung der BET-Gleichung lässt sich auf die *Langmuir*-Isotherme zurückführen, indem mit $N_{\text{BET}} = 1$ die bekannte Beziehung aus Gl. (3.49) resultiert. Durch Betrachtung weiterer Schichten ergeben sich für bestimmte Modellparameter die in Abb. 3.12 dargestellten BET-Isothermen.

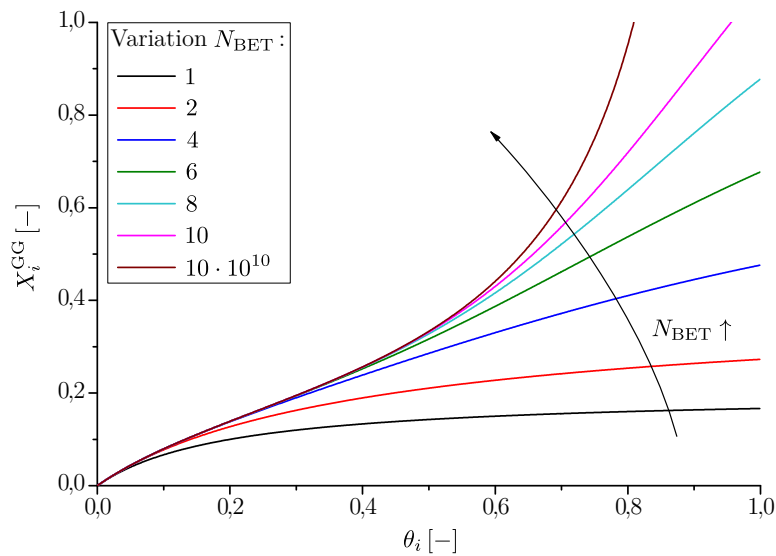


Abbildung 3.12: BET-Sorptionsisothermen für verschiedene Schichten N_{BET} [-] (vgl. Gl. (3.49)) für beispielhafte Modellparameter von $X_i^{\text{max}} = 0,2$ und $K_{\text{So}}^{\text{GG}} = 5$. Gezeigt ist die Gleichgewichtsbeladung X_i^{GG} [-] über den relativen Sättigungsdruck θ_i [-].

Für eine geringe Anzahl an Moleküllagen nähert sich die BET-Gleichung der Verhaltensweise einer Typ I-Isothermen an. Im mittleren Schichtbereich geht die BET-Isotherme in den Typ II über, wobei diese für sehr hohe Schichtanzahlen in eine Typ III-Isotherme wechselt. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass bei einer hohen Zahl an molekularen Lagen die Wechselwirkungskräfte der Adsorptive zu dem darunterliegenden Adsorbens abnehmen und somit nur für hohe Adsorptivkonzentrationen eine Polyschichtung durch Kondensation erreicht werden kann. Mit Hilfe einer Modifikation der klassischen BET-Gleichung kann diese ebenfalls den Hysteresetyp IV mit enthaltener Kapillarkondensation wiedergeben. Dazu ist ein vierter Modellparameter nötig [30].

Sorptionsgleichgewicht aus Potenzialtheorie

Anders als für die bisher diskutierten Sorptionsisothermen zeigt *Polanyi* zusammen mit *Dubinin* einen Isothermenansatz [186], der aufbauend auf der Potenzialtheorie nach *Polanyi* [187] eine durch Porenbefüllung entstehende Sorption voraussetzt. Nach dieser Potenzialtheorie bilden *Van-der-Waals*-Kräfte unmittelbar an der Porenoberfläche des Adsorbens ein Potenzialfeld aus, das mit der Entfernung der Adsorptive zur Oberfläche umgekehrt-proportional abnimmt. Dieses Sorptionspotenzial $\tilde{E}_{\text{So},i}$ ist bzgl. der Adsorption als Kompressionsarbeit anzusehen, die durch *Van-der-Waals*-Kräfte aufzubringen ist, um ein Adsorptiv an den aktiven Zentren einer Adsorbenspore zu binden. Das Sorptionspotenzial entspricht mit

$$\tilde{E}_{\text{So},i}(T) = \Delta\tilde{G}_{\text{So},i}(T) = \tilde{R}T \ln\left(\frac{1}{\theta_i}\right) \quad (3.50)$$

der negativen Änderung der molaren *Gibbs*-Energie. Im umgekehrten Fall der Desorption spricht wird an der Stelle von einer Expansionsarbeit gesprochen. Basierend auf dem Potenzialansatz aus Gl. (3.50) präsentieren *Dubinin & Radushkevich* [188] eine Isothermengleichung für die Porensorption nach

$$\theta_i = \frac{X_i^{\text{GG}}}{X_i^{\text{max}}} = \frac{V_i^{\text{Po,GG}}}{V_i^{\text{Po,max}}} = \exp\left(-\left(\frac{\tilde{R}T}{\beta_{\text{aff}} \tilde{E}_{\text{So},i}^{\text{ref}}} \ln\left(\frac{1}{\theta_i}\right)\right)^{n^{\text{DR}}}\right). \quad (3.51)$$

Diese *Dubinin-Radushkevich*-Isotherme eignet sich auf Grund ihrer Herleitung besonders für mikroporöse Adsorbentien. Darin findet durch vergleichsweise hohe dispersive Wechselwirkungskräfte zwischen dem Adsorptiv und Adsorbens eine primär durch Füllung der Poren bedingte Adsorption statt. Sie entstammt der Annahme, dass die Adsorptive bei ihrer Sorption im Gleichgewichtszustand ein bestimmtes Porenvolumen $V_i^{\text{Po,GG}}$ einnehmen können, das insgesamt durch das Mikroporenvolumen $V_i^{\text{Po,max}}$ limitiert ist. Dabei wird das Sorptionspotenzial aus Gl. (3.50) durch das Produkt eines konstanten Referenz-Sorptionspotenzials $\tilde{E}_{\text{So},i}^{\text{ref}}$ mit einem sog. Affinitätskoeffizient β_{aff} [–] bezogen [189–191]. Beide Modellparameter sind zusammen mit einer weiteren Größe n^{DR} [–] aus experimentellen Sorptionsisothermen zu bestimmen. Bei $n^{\text{DR}} = 2$ wird von der *Dubinin-Radushkevich*-Gleichung gesprochen, wobei die verallgemeinerte Form mit n^{DR} der *Dubinin-Astakov* [192] entspricht.

Das Fazit der Gegenüberstellung unterschiedlicher Sorptionsisothermenansätze ist, dass hierbei die BET-Gleichung auf Grund ihrer allgemeineren Form den breitesten Sorptionsbereich abdeckt. Gerade für Adsorptiv-Adsorbens-Systeme wie Kraftstoffdampf an Aktivkohle sind Isothermen von Typ I – IV relevant. Entsprechend wird in dieser Arbeit die BET-Isotherme zur Abbildung des Sorptionsgleichgewichts ausgewählt.

Energieumsatz im Sorptionsgleichgewicht

Die Triebkraft der Ad- und Desorptionsprozesse ist die Minimierung einer Änderung der freien Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), die nach *Gibbs* im Gleichgewichtszustand Null sein muss – siehe dazu auch Anhang A.4. Alle Moleküle sind grundsätzlich bestrebt, eine maximale Entropie zu erreichen (maximale Anzahl möglicher Konfigurationszustände) und gleichzeitig ihre innere Energie bzw. Enthalpie zu minimieren (minimale energetische Wechselwirkung). Eine Adsorption verläuft stets exotherm ($\Delta H < 0$), da die kinetische Energie der Adsorptive bei deren Bindung an der Adsorbensoberfläche abgeführt werden muss. Da die Moleküle dabei näher aneinander rücken müssen, nimmt gleichzeitig die Entropieänderung ab ($\Delta S < 0$). Mit Ausnahme für sehr hohe Temperaturen ist der Energiebeitrag $T\Delta S$ stets geringer als die negative Enthalpieänderung und somit die freie Enthalpie ($\Delta G < 0$) negativ. In dem Fall ist der Adsorptionsprozess exergonisch (spontan ablaufend). Im Gegensatz dazu ist es erforderlich, bei einer Desorption zum Lösen des Adsorpts vom Adsorbens Energie zuzuführen, sodass die Desorption stets endotherm ($\Delta H > 0$) abläuft. Da hierbei die Moleküle weiter voneinander angeordnet werden, nimmt die Entropieänderung zu ($\Delta S > 0$). Folglich verläuft die Desorption bei zu geringen Temperaturen endergonisch (nicht-spontan) ab.

In technisch relevanten Sorptionsprozessen wird der Temperaturbereich so gewählt, dass der Energiebeitrag aus Temperatur und Entropieänderung immer unter der einer negativen Enthalpieänderung liegt und die Adsorption somit exergonisch ist. Gleiches gilt im umgekehrten Fall für die Desorption, die endergonisch bleibt. Je höher die Temperatur bei einer Adsorption ist, desto schlechter verläuft dementsprechend der Adsorptionsvorgang. Bei weiterem Temperaturanstieg schlägt die spontan ablaufende Adsorption in die endergonische Desorption um, die mit steigender Temperatur begünstigt wird. Die umgesetzte Energie in der Sorption lässt sich im Allgemeinen als differentielle isostere Sorptionsenthalpie $\Delta\tilde{H}_{\text{So},i}$ schreiben und analog zum Phasengleichgewicht eines Dampf-Flüssigkeitssystems (vgl. Gl. (3.27)) auch für das Gas-Feststoffsystem mit der bekannten *Clapeyron*-Beziehung bei konstanter Gleichgewichtsbeladung herleiten [30, 193, 194]:

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_{N_i} = \frac{\Delta\tilde{H}_{\text{So},i}}{T (\tilde{V}_i^{\text{V}} - \tilde{V}_i^{\text{AS}})} \quad (3.52)$$

Die *Clapeyron*-Gleichung kann an der Stelle infolge der Betrachtung einer konstanten Beladung bzw. Stoffmenge ($N_i = \text{konst.}$) als partielle Ableitung geschrieben werden. Mit Vernachlässigung des molaren Adsorbatvolumens gegenüber dem Gasvolumen ($\tilde{V}_i^{\text{AS}} \ll \tilde{V}_i^{\text{V}}$) und der Annahme eines idealen Gases kann die obere Beziehung in die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln(p_i)}{\partial (1/T)} \right)_{N_i} = - \frac{\Delta\tilde{H}_{\text{So},i}}{\tilde{R}} \quad (3.53)$$

überführt werden. Diese Näherung wurde bereits mehrfach für unterschiedliche Stoffsysteme bestätigt [30, 31, 82, 194]. Die Herleitung dieser Beziehung ist im Anhang A.4 gezeigt. Wie in der BET-Theorie (vgl. Abschnitt 3.4.2) angenommen, setzt sich die Sorptionsenthalpie formal aus der Verdampfungs- und Bindungsenthalpie zusammen. Die maximale Sorptionsenthalpie ergibt sich in der ersten Beladungsschicht. Hierbei sind die Wechselwirkungskräfte zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens am größten. Mit zunehmender Entfernung der Adsorptschichten von den aktiven Oberflächenzentren des Adsorbens nimmt der Anteil an Bindungsenthalpie stark ab, sodass bei einer Polyschichtsorptions ab einer bestimmten Schichtdicke nur noch die Verdampfungsenthalpie umge-

setzt wird. Die Beladungsenthalpie entspricht im Fall der Adsorption einer Kompressionsarbeit, die benötigt wird um ein Adsorptiv bei gegebenem Partialdruck aus der Grenzschicht an die Oberfläche des Adsorbens zu binden und dabei auf den Sättigungsdruck zu komprimieren [30]. An der Oberfläche ist zudem die für den Phasenübergang benötigte Verdampfungsenthalpie abzuführen. Umgekehrt muss während der Desorption zunächst die Verdampfungsenthalpie und anschließend die Bindungsenthalpie aufgebracht werden, damit das Adsorptiv zur Grenzschicht zurückgeführt werden kann. Durch Substitution des Partialdruckes in der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung mit der Definition des relativen Sättigungsdruckes aus Gl. (3.36) wird die Aufteilung der Sorptionsenthalpie deutlich:

$$-\frac{\Delta\tilde{H}_{\text{So},i}}{\tilde{R}} = \left(\frac{d \ln(\theta_i p_{\text{s},i})}{d(1/T)} \right)_{N_i} = \underbrace{\left(\frac{d \ln(\theta_i)}{d(1/T)} \right)_{N_i}}_{-\Delta\tilde{H}_{\text{B},i}/\tilde{R}} + \underbrace{\left(\frac{d \ln(p_{\text{s},i})}{d(1/T)} \right)_{N_i}}_{-\Delta\tilde{H}_{\text{V},i}/\tilde{R}}. \quad (3.54)$$

Mit Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes $p_{\text{s},i}(T)$ kann die temperaturabhängige, molare Verdampfungsenthalpie $\Delta\tilde{H}_{\text{V},i}$ bestimmt werden. Dazu bieten sich primär semi-empirische Polynomfunktionen wie die *Wagner*-Gleichung [166] (vgl. Gl. (3.28)) an. Auf der anderen Seite lässt sich die Verdampfungsenthalpie ebenfalls über direkte semi-empirische Formulierungen bestimmen. Dazu eignen sich die Potenzansätze nach dem VDI-Wärmeatlas [153] oder die in dieser Arbeit nach *Fratzscher & Picht* [195] empfohlene Beziehung mit

$$\Delta\tilde{H}_{\text{V},i}(T) = 4186,8 \cdot \exp \left(A_{\text{V},i} + B_{\text{V},i} \ln \left(\frac{1 - T_{\text{r}}}{1 - T_{\text{r},\text{s}}} \right) + C_{\text{V},i} \left(\ln \left(\frac{1 - T_{\text{r}}}{1 - T_{\text{r},\text{s}}} \right) \right)^2 \right). \quad (3.55)$$

Darin enthalten ist die reduzierte Temperatur ($T_{\text{r}} = T/T_{\text{c}}$) sowie die reduzierte Siedetemperatur ($T_{\text{r},\text{s}} = T_{\text{s}}/T_{\text{c}}$). Im Gegensatz zu der Verdampfungsenthalpie ist die molare Bindungsenthalpie $\Delta\tilde{H}_{\text{B},i}$ stark beladungs- und nur mäßig temperaturabhängig. Aus der Definition einer kalorischen EOS der freien Enthalpie gilt für die Bindungsenthalpie die Formulierung²⁰

$$\Delta\tilde{H}_{\text{B},i} = \Delta\tilde{G}_{\text{B},i} + T\Delta\tilde{S}_{\text{B},i} = \Delta\tilde{G}_{\text{B},i} - T \left(\frac{\partial (\Delta\tilde{G}_{\text{B},i})}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (3.56)$$

Für die formale Beschreibung der molaren freien Bindungsenthalpie $\Delta\tilde{G}_{\text{B},i}$ empfiehlt sich vorzugsweise die Potenzialtheorie nach *Polanyi* [187] und *Dubin* [186] – siehe dazu Abschnitt 3.4.2. Demnach ist die molare freie Bindungsenthalpie äquivalent zu dem molaren Sorptionspotenzial eines aktiven Zentrums $\tilde{E}_{\text{So},i}$ der Adsorbensoberfläche. Nach Ersetzen von $\Delta\tilde{G}_{\text{B},i}$ mit $\tilde{E}_{\text{So},i}$ gemäß Gl. (3.50) kann zudem die partielle Ableitung von $\Delta\tilde{H}_{\text{B},i}$ nach der Temperatur mit

$$\Delta\tilde{H}_{\text{B},i} = \tilde{E}_{\text{So},i} + T \left(\frac{\partial (\tilde{E}_{\text{So},i})}{\partial T} \right)_{X_i^{\text{GG}}} = \tilde{E}_{\text{So},i} - T \left[\underbrace{\left(\frac{\partial (\tilde{E}_{\text{So},i})}{\partial T} \right)_{\Theta_i}}_{\approx 0} - \beta_{\text{V},i}^{\text{AS}} \left(\frac{\partial (\tilde{E}_{\text{So},i})}{\partial (X_i^{\text{GG}})} \right)_T \right] \quad (3.57)$$

in einen beladungs- und temperaturkonstanten Term überführt werden. Da die Gleichgewichtsbeladung nach der Potenzialtheorie aus Gl. (3.51) eine Funktion des Bedeckungsgrades sowie der

²⁰ Darin wird gemäß thermodynamischen Beziehungen die molare Entropie durch die *Gibbs*-Energie substituiert – vgl. Anhang A.2.

Temperatur ist, ergeben sich zwei davon abhängige partielle Ableitungen [196]. Mit $\beta_{V,i}^{\text{AS}}$ [K^{-1}] wird der thermische Volumenexpansionskoeffizient des Adsorpts eingeführt, der sich formal aus der partiellen Ableitung der Adsorptdichte berechnen lässt oder alternativ aus Stoffdatenbanken entnommen werden kann. Entsprechend Gl. (3.57) lässt sich die Bindungsenthalpie unter der gerechtfertigten Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit des Sorptionspotenzials bei konstanter Beladung vernachlässigt werden kann [193, 194], in einen primären und sekundären Anteil aufteilen:

$$\Delta\tilde{H}_{B,i} = \tilde{E}_{\text{So},i} + T\beta_{V,i}^{\text{AS}} \left(\frac{\partial (\tilde{E}_{\text{So},i})}{\partial (X_i^{\text{GG}})} \right)_T = \Delta\tilde{H}_{B,\text{pri},i} + \Delta\tilde{H}_{B,\text{sek},i}. \quad (3.58)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gl. (3.58) beschreibt den primären Anteil der molaren Bindungsenthalpie und ist auf Grund des Sorptionspotenzials stark beladungsabhängig²¹ und sekundärer Natur auch temperaturabhängig. Gemäß der Potenzialtheorie (vgl. Gl. (3.50)) resultiert der Primäranteil der molaren Bindungsenthalpie zu

$$\Delta\tilde{H}_{B,\text{pri},i}(T, \theta_i) = \tilde{E}_{\text{So},i}(T, \theta_i) = \tilde{R}T \ln \left(\frac{1}{\theta_i} \right) = -\tilde{R}T \ln(\theta_i). \quad (3.59)$$

Der sekundäre Term $\Delta\tilde{H}_{B,\text{sek},i}$ trägt im Gegensatz zum primären Anteil einen deutlich geringeren Beitrag zu der Bindungsenthalpie bei. Dieser ist stark temperaturabhängig und wird auch als Konfigurationseenthalpie bezeichnet [33, 197]. Alternativ zu der komplexen Differentiation des Sorptionspotenzials nach der Gleichgewichtsbeladung empfiehlt es sich zur Beschreibung des Terms $\Delta\tilde{H}_{B,\text{sek},i}$ folgende Approximation mit

$$\Delta\tilde{H}_{B,\text{sek},i}(T, X_i^{\text{GG}}) = T\beta_{V,i}^{\text{AS}} \left(\frac{\partial (\tilde{E}_{\text{So},i})}{\partial (X_i^{\text{GG}})} \right)_{p,T} \approx \tilde{R}T^2 \beta_{V,i}^{\text{AS}} \left(1 - \frac{X_i^{\text{GG}}}{X_{s,i}^{\text{GG}}} \right)^{-1} \quad (3.60)$$

zu verwenden [82, 197]. Dabei wird die Beladung im Sättigungszustand

$$X_{s,i}^{\text{GG}} = \lim_{p_i \rightarrow p_{s,i}} (X_i^{\text{GG}}) \quad (3.61)$$

eingeführt, die sich bei Annäherung des Partialdruckes an den Sättigungsdruck einstellt. Durch Kenntnis der einzelnen Enthalpiebeiträge aus Gl. (3.55), Gl. (3.60) und Gl. (3.61) folgt abschließend nach deren Einsetzen in die Beziehung aus Gl. (3.54) die gesamte Sorptionsenthalpie zu

$$\Delta\tilde{H}_{\text{So},i}(T, X_i^{\text{GG}}, \theta_i) = \Delta\tilde{H}_{B,\text{pri},i}(T, \theta_i) + \Delta\tilde{H}_{B,\text{sek},i}(T, X_i^{\text{GG}}) + \Delta\tilde{H}_{V,i}(T). \quad (3.62)$$

Die hier gezeigte Form der Sorptionsenthalpie ist auf Grund ihrer Kopplung mit der Gleichgewichtsbeladung sowie dem relativen Sättigungsdruck und der Temperatur stark nichtlinear. Eine derartige Formulierung bietet allerdings eine höhere Modellgenauigkeit für die Abbildung des thermodynamischen Energieumsatzes während der Sorption.

²¹ Dies resultiert aus dem implizit von der Gleichgewichtsbeladung abhängigen relativen Sättigungsdruck.

3.4.3 Kinetik der Sorption

Der kinetische Stofftransport wird durch unterschiedliche Transportwiderstände in der Grenzschicht sowie im Partikel selbst limitiert. Auf Grund dessen bestimmt die Sorptionskinetik den zeitlichen Verlauf bzw. die Geschwindigkeitsrate im Sorptionsprozess. Zur Veranschaulichung der Sorptionskinetik sind in Abb. 3.13 die dazugehörigen Prozessschritte schematisch dargestellt.

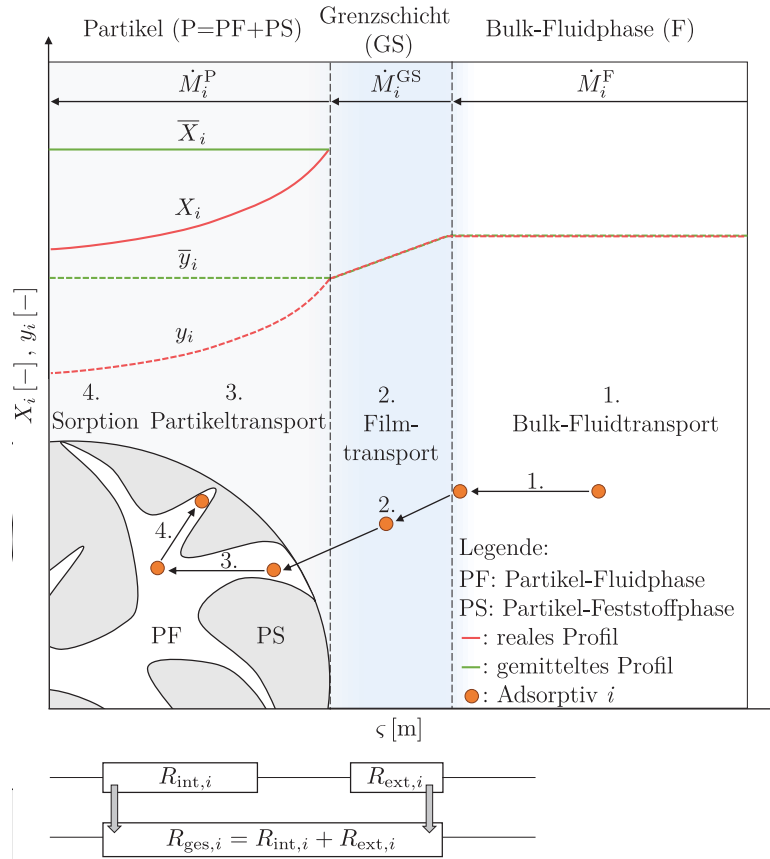


Abbildung 3.13: Schema der Stofftransportkinetik am Beispiel einer Adsorption in Form der realen und mittleren Feststoffbeladung $X_i [-]$, \bar{X}_i sowie des Fluidmassenanteils $y_i [-]$ des Adsorptivs i über der Koordinate $\zeta [m]$. Darin entsprechen $R_{int,i} [s]$ dem partikelinternen, $R_{ext,i}$ dem externen in der Grenzschicht und $R_{ges,i}$ dem gesamten Stofftransportwiderstand.

Vor der eigentlichen Sorption findet im ersten Schritt ausgehend von der Bulk-Fluidphase im Festbett (F) über eine Grenzschicht (GS) an die aktiven Zentren des porösen Adsorbenspartikels (P) ein Transport des Adsorptivs statt. Dieser Stofftransport lässt sich in vier charakteristische Schritte unterteilen: den Bulk-Fluidphasentransport an die Partikelgrenzschicht durch eine erzwungene Konvektionsströmung (1.), den Filmtransport innerhalb der Grenzschicht infolge einer Diffusion (2.), den Partikeltransport durch die Poren bzw. die Oberfläche des Partikels durch konvektive und diffusive Transportmechanismen (3.) und schließlich die eigentliche Sorption (4.) an den aktiven Zentren des Adsorbens. Dies gilt in umgekehrter Reihenfolge für den Desorptionsvorgang. Während des Sorptionsprozesses wird zwischen der Bulk-Fluidphase und dem Adsorbenspartikel über die Grenzschicht ein Adsorptivmassenstrom $\dot{M}_{A,i}^k [kg s^{-1}]$ ausgetauscht. Auf Grund der Massenerhaltung sind die Austauschmassenströme der einzelnen Phasen k identisch. Daraus folgt die

Kontinuitätsbeziehung

$$\dot{M}_{A,i}^k = \dot{M}_{A,i}^P = -\dot{M}_{A,i}^F. \quad (3.63)$$

Um eine Aussage über die aktuelle Adsorptivbeladung X_i im Partikel in Abhängigkeit des Adsorptivmassenanteils im Fluid y_i treffen zu können, ist in erster Linie eine Komponentenbilanz der dispersen Partikelphase (Einzelkornbilanz) durchzuführen. Unter Vernachlässigung des konvektiven Stofftransportes im Partikel ergibt sich dabei für den instationären Stofftransport die Einzelkornbilanz als partielle Differenzialgleichung in Abhängigkeit von der Partikelkoordinate ς [m] mit

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left(\varsigma^{a_g} D_i^{P,\text{eff}} \frac{\partial X_i}{\partial \varsigma} \right). \quad (3.64)$$

Eine genaue Herleitung kann an der Stelle dem Anhang B entnommen werden. Mit dem Parameter a_g [–] wird ein Geometriefaktor eingeführt, der für sphärische Partikel den Wert $a_g = 2$ und für Zylinderpartikel $a_g = 1$ annimmt [79, 97]. Da das Adsorbenspartikel einen porösen Feststoff darstellt, ist es ferner notwendig einen effektiven Partikel-Diffusionskoeffizient $D_i^{P,\text{eff}}$ [m² s^{–1}] zu verwenden. Dieser wird grundsätzlich über die Tortuosität τ^P [–] und die Porosität ε^P [–] des Partikels nach

$$D_i^{P,\text{eff}}(T, X_i, y_i) = \frac{\varepsilon^P D_i^P(T, X_i, y_i)}{\tau^P} \quad (3.65)$$

definiert und berücksichtigt damit den effektiven Porendiffusionsweg [175]. Diese Partikelbilanz ist unter der Bezeichnung Partikel-Diffusionsmodell bzw. bidisperses Diffusionsmodell bekannt. Bei Vernachlässigung der Oberflächendiffusion vereinfacht sich der Ansatz zu einem reinen Poren-Diffusionsmodell (vgl. Kap. 2.3.2). Die Auflösung der Partikelkoordinate führt zu einer zusätzlichen örtlich und zeitlich aufzulösenden Dimension, die bzgl. der Berechnung der makroskopischen Vorgänge im Adsorber einen erhöhten numerischen Rechenaufwand erfordert. Dieser ist hinzunehmen, sofern starke Konzentrations- und Druckgradienten zwischen der Partikelfluid- und Partikelfeststoffphase vorliegen und diese den Nettostofftransport limitieren. Gerade in hochdynamischen Prozessen wie der Druckwechseladsorption (PSA²²) oder bei hohen Beladungs- und Spülraten in gewöhnlichen Adsorbern kann diese Verhaltensweise auftreten [30, 31, 33, 88].

In näherungsweise isobaren Sorptionsprozessen mit moderaten Fluidgeschwindigkeiten, die eine klassische Form technisch relevanter Sorptionsprozesse in makroskopischen Festbetten darstellen, ist der Informationsgewinn durch eine Auflösung der lokalen Partikelbeladung gegenüber dem hohen numerischen Rechenaufwand verhältnismäßig gering. Um dennoch Transportmechanismen im Einzelkorn berücksichtigen zu können, wird vorwiegend der LDF-Ansatz nach *Glueckauf* [88] benutzt, der von einer mittleren Beladung im Partikel \bar{X}_i ausgeht (vgl. Abb. 3.13) und anhand eines effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten $k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}$ [s^{–1}] die Transportmechanismen im Partikel annähernd abbildet. Hierbei wird angenommen, dass die umgesetzte Stoffmenge zwischen dem Partikel und der Bulk-Fluidphase proportional zur mittleren Partikelbeladung ist. Der LDF-Ansatz beschreibt in dem Fall eine gewöhnliche Differenzialgleichung, die ortsunabhängig ist und als Triebkraft die Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung mit der mittleren Beladung im Partikel nach

$$\frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} = k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \quad (3.66)$$

beinhaltet.

²² Engl.: pressure swing adsorption

Die Geschwindigkeit des Stofftransportes, demnach die kinetische Hemmung, hängt maßgeblich von den Stofftransportwiderständen der einzelnen Phasen ab. Da die Stoffübertragung sequentiell durch die einzelnen Schichten erfolgt, lassen sich die darin enthaltenen Massentransportwiderstände des externen Grenzfilms $R_{\text{ext},i}$ [s] und des internen Transportes im Partikel $R_{\text{int},i}$ zu einem Gesamt-Stofftransportwiderstand $R_{\text{ges},i}$ addieren. Anhand des LDF-Ansatzes ist es somit möglich, den vollständigen Massentransport von der Bulk-Fluidphase bis in das Partikelinnere zu bestimmen. Dabei wird der Stoffstrom durch die externen und internen Massentransportwiderstände in der Grenzschicht bzw. im Partikel limitiert. Der Stofftransportkoeffizient entspricht dem Reziprokwert des Stofftransportwiderstandes. Demnach lässt sich der effektive Gesamt-Stofftransportkoeffizient aus der Summe des internen und externen Anteils mit

$$k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} = \left[\frac{1}{k_{\text{int},i}^{\text{eff}}} + \frac{1}{k_{\text{ext},i}} \right]^{-1} \quad (3.67)$$

bilden. Neben dem effektiven Partikel-Diffusionskoeffizient ist ebenfalls der effektive interne Stofftransportkoeffizient $k_{\text{int},i}^{\text{eff}}$ im Gegensatz zu dem externen Stofftransportkoeffizient $k_{\text{ext},i}$ des Grenzfilms zusätzlich von der Beladung abhängig. In den meisten Fällen ist der interne Stofftransportwiderstand, nicht zuletzt auf Grund seiner Beladungsabhängigkeit, die limitierende Größe im Stofftransport. Für stark poröse Partikel und geringe Adsorptivkonzentrationen kann allerdings auch der externe Grenzschichtwiderstand dominieren. Da sich während der Sorption die Betriebsbedingungen wie z. B. die Adsorptivkonzentration oder die Temperatur bedeutend ändern können, ist es sinnvoll, beide Stofftransportwiderstände zu berücksichtigen. Mit Kenntnis des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten aus Gl. (3.67) lässt sich basierend auf dem LDF-Ansatz nach Einführung der volumenspezifischen Austauschoberfläche a^V (vgl. Gl. (3.68)) der flächenspezifische Austauschmassenstrom $\dot{m}_{A,i}^P$ [kg m⁻² s⁻¹] zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase aus Gl. (3.63) mit

$$\dot{m}_{A,i}^P = k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \frac{\rho^P}{a^V} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \quad (3.68)$$

berechnen. Durch Multiplikation mit der effektiven Austauschfläche am Partikel A^{eff} [m²] ergibt sich aus Gl. (3.68) der dazugehörige absolute Austauschmassenstrom nach

$$\dot{M}_{A,i}^P = \dot{m}_{A,i}^P A^{\text{eff}} = \frac{A^{\text{eff}}}{a^V} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \rho^P (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i). \quad (3.69)$$

Für die Bestimmung des Austauschmassenstroms $\dot{M}_{A,i}^P$ [kg s⁻¹] ist zusätzlich eine Berechnung der effektiven internen und externen Stofftransportkoeffizienten erforderlich. Beide resultieren aus unterschiedlichen Transportmechanismen, die nachfolgend erläutert werden.

Ausgangspunkt für die Beschreibung der einzelnen Massenströme aus Gl. (3.63) innerhalb der porösen Adsorbensschüttung ist die Komponentengeschwindigkeit einer Raumrichtung ξ [m] pro Phase k mit

$$u_{\xi,i}^k = u_{\xi}^k + u_{D,\xi,i}^k. \quad (3.70)$$

Diese Relativgeschwindigkeit einer Spezies i in einer Phase k setzt sich aus der Massenschwerpunktgeschwindigkeit u_{ξ}^k [m s⁻¹] einer gerichteten Konvektionsströmung und der dazu abweichenden Geschwindigkeit der isotropen *Brown'schen* Molekularbewegung durch Diffusion $u_{D,\xi,i}^k$ zusammen – siehe dazu auch [198]. Folglich kann der Komponentenmassenstrom innerhalb einer Phase

k mit der Komponentengeschwindigkeit über die Dichte einer Phase ρ^k , der Querschnittsfläche A_\emptyset sowie dem dazugehörigen Massenanteil y_i^k und mit

$$\dot{M}_{\xi,i}^k = \rho^k y_i^k A_\emptyset u_{\xi,i}^k = \rho^k y_i^k A_\emptyset (u_\xi^k + u_{D,\xi,i}^k) = \underbrace{\rho^k y_i^k A_\emptyset u_\xi^k}_{\dot{M}_{KV,\xi,i}^k} + \underbrace{\rho^k y_i^k A_\emptyset u_{D,\xi,i}^k}_{\dot{M}_{D,\xi,i}^k} = \dot{M}_{KV,\xi,i}^k + \dot{M}_{D,\xi,i}^k \quad (3.71)$$

ausdrückt werden²³. Dabei stellt die Diffusion einen durch intermolekulare Wechselwirkungen induzierten mikroskopischen Teilchentransport dar, der sich in einer statistischen Teilchenbewegung äußert. Diese findet unabhängig von der durch äußere Druckgradienten aufgeprägten Konvektionsströmung statt. Liegt in einem thermodynamischen System ein Konzentrationsgradient vor, so sind die Teilchen bestrebt die Konzentrationsunterschiede auszugleichen, um somit – entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik – ihre Entropie zu maximieren. Dabei stellt sich ein makroskopischer Nettomassenstrom $\dot{M}_{D,\xi,i}^k$ ein. Dieser lässt sich über einen flächenspezifischen Diffusionsmolenstrom $\dot{n}_{D,\xi,i}^k$ [mol m⁻² s⁻¹] gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz beschreiben. Der flächenspezifische Diffusionsmolenstrom wird über einen phänomenologischen Triebkraftansatz beschrieben. Dieser setzt sich aus einem linearen Konzentrationsgradient der komponentenspezifischen Mol-dichte bzw. Konzentration $\tilde{\rho}_i^k$ [mol m⁻³] und einem Transportkoeffizient in Form eines stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten D_i zusammen:

$$\dot{n}_{D,\xi,i}^k = -D_i \frac{\partial \tilde{\rho}_i^k}{\partial \xi} \quad (3.72)$$

Das negative Vorzeichen symbolisiert die Konzentrationsänderung, die stets von einem hohen zu einem niedrigen Konzentrationsniveau stattfindet. Aus Gl. (3.72) lässt sich der Diffusionsmassenstrom durch die Molmasse zusammen mit der durchströmten Querschnittsfläche zu

$$\dot{M}_{D,\xi,i}^k = A_\emptyset \tilde{M}_i \dot{n}_{D,\xi,i}^k = -A_\emptyset \tilde{M}_i D_i \frac{\partial \tilde{\rho}_i^k}{\partial \xi}. \quad (3.73)$$

berechnen. Auf Grund der isotropen Diffusion ist folglich der Diffusionskoeffizient eine skalare Größe. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann aus dem diffusiven Volumenstrom $\dot{V}_{D,\xi,i}^k$ [m³ s⁻¹] durch Verwendung des Diffusionsmassenstroms aus Gl. (3.73) ausgedrückt werden:

$$u_{D,\xi,i}^k = \frac{\dot{V}_{D,\xi,i}^k}{A_\emptyset} = \frac{\dot{M}_{D,\xi,i}^k}{\rho y_i^k A_\emptyset} = -\frac{\tilde{M}_i}{y_i^k \rho} D_i \frac{\partial \tilde{\rho}_i^k}{\partial \xi}. \quad (3.74)$$

Durch Summieren aller komponentenspezifischen Diffusionsmassenströme zeigt sich, dass der Diffusionsbeitrag infolge der ungerichteten Stoffbewegung insgesamt wieder aufgehoben wird [198]. Dies zeigt sich unter Anwendung von Gl. (3.70) und Gl. (3.71) durch die Massenströme mit

$$\begin{aligned} \dot{M}_{D,\xi}^k &= A_\emptyset \sum_{i=1}^{N_K} \rho^k y_i^k u_{D,\xi,i}^k = A_\emptyset \sum_{i=1}^{N_K} \rho^k y_i^k (u_{\xi,i}^k - u_\xi^k) \\ &= A_\emptyset \sum_{i=1}^{N_K} \dot{m}_{\xi,i}^k - A_\emptyset \sum_{i=1}^{N_K} y_i^k \dot{m}_\xi^k = 0. \end{aligned} \quad (3.75)$$

²³ Hier wird jeweils der Massenstrom beispielhaft für eine Raumrichtung beschrieben, in mehrdimensionalen Systemen setzt sich der Nettomassenstrom aus den Massenströmen allen Raumrichtungen zusammen.

Nach Kenntnis des formalen Aufbaus der konvektiven und diffusiven Massenströme lassen sich nachstehend die dazu erforderlichen Transportphänomene beschreiben.²⁴ Im Folgenden werden zur Übersichtlichkeit die Geschwindigkeiten innerhalb der Partikelphase mit $u_{\xi,i}^P \equiv u_{\varsigma,i}$ und die der Bulk-Fluidphase mit $u_{\xi,i}^F \equiv u_{\xi,i}$ gleichgesetzt. Dies gilt analog für die entsprechenden Massenschwerpunkts- und Diffusionsgeschwindigkeiten aus Gl. (3.70). Ferner schreibt sich der Fluidmassenanteil vereinfacht zu $y_i^F \equiv y_i$ und der Feststoffanteil mit $y_i^S \equiv x_i$.

Stofftransportmechanismen im Partikel

Innerhalb des Partikels teilt sich der Stoffstrom (vgl. Abb. 3.13) in einen Teilchentransport in den Poren (PF) und der Feststoffphase (PS) auf. In kugelförmigen oder kugeläquivalenten Partikelgeometrien findet der örtliche Stofftransport allein in Abhängigkeit des Partikelradius ς statt, sodass an der Stelle keine vektoriellen Massenströme auftreten. In diesem Fall gilt in allen Modellparametern $\xi = \varsigma$. Für den Massenstrom im Partikel folgt damit die Beziehung

$$\dot{M}_{\varsigma,i}^P = \dot{M}_{\varsigma,i}^{PF} + \dot{M}_{\varsigma,i}^{PS}. \quad (3.76)$$

Zu partikelinternen Massenströmen tragen Transportphänomene bei, die je nach Betriebsbedingungen teilweise dominant bzw. kinetisch limitierend sind. Diese werden nachstehend vorgestellt.

Gemäß der Definition des Massenstroms aus Gl. (3.63) und der dazugehörigen Komponentengeschwindigkeit aus Gl. (3.70) teilt sich der Massenstrom im Porenraum mit

$$\dot{M}_{\varsigma,i}^{PF} = \underbrace{\rho^F y_i \varepsilon^P A_\emptyset u_\varsigma}_{\dot{M}_{KV,\varsigma,i}^{PF}} + \underbrace{\rho^F y_i \varepsilon^P A_\emptyset u_{D,\varsigma,i}}_{\dot{M}_{D,\varsigma,i}^{PF}} = \dot{M}_{KV,\varsigma,i}^{PF} + \dot{M}_{D,\varsigma,i}^{PF} \quad (3.77)$$

in einen konvektiven und diffusiven Transportterm auf. Der konvektive Anteil beschreibt eine viskose Fluidströmung, die durch Aufprägung eines Druckgradienten im Partikel hervorgerufen wird. Hierbei dominiert der Druckabfall durch Fluidreibung mit der porösen Feststoffmatrix. Für geringe Porengrößen kann eine laminare Strömung angenommen werden, sodass sich nach dem *Hagen-Poiseuille*-Gesetz für poröse Medien der konvektive Massenstrom aus

$$\dot{M}_{KV,\varsigma,i}^{PF} = \rho^F y_i \varepsilon^P A_\emptyset u_\varsigma = -\varepsilon^P A_\emptyset \frac{\kappa^P p}{\nu^F \tau_{KV}^P} \frac{\partial p}{\partial \varsigma} \quad (3.78)$$

ergibt. An der Stelle werden mit der kinematischen Viskosität des Fluidgemisches ν^F [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], der Permeabilität im Partikel $\kappa^P = d_{\text{eq}}^P/32$ [m^2] sowie der Tortuosität der konvektiven Strömung τ_{KV}^P charakteristische Materialparameter eingeführt – siehe hierzu auch [79, 175]. Die Porendiffusion kann aus unterschiedlichen Diffusionsmechanismen resultieren, die entweder separat ablaufen oder überlagert sind. Dabei ist zwischen der freien Molekulardiffusion (MD), die durch Wechselwirkungen intermolekularer Teilchenkollisionen hervorgerufen wird und einer durch die Teilchenkollision mit der Porenwand dominierenden *Knudsen*-Diffusion (KD) zu unterscheiden. Gemäß der kinetischen Gastheorie tritt in Partikelporen, sofern der Porendurchmesser d^{Po} größer ist als die mittlere freie Weglänge Λ_i [m] einer Fluidspezies ($d^{\text{Po}} > \Lambda_i$), eine freie Molekulardiffusion statt. Der sich

²⁴ Da die Stoffeigenschaften des Fluidgemisches der Bulk-Fluidphase (F), des Porenraumes im Partikel (PF) sowie der Grenzschicht (GS) gleich sind, wird nachfolgend hierfür vereinfacht der Index „F“ geschrieben.

dabei ergebende Diffusionsmassenstrom lässt sich äquivalent zu Gl. (3.74) durch Substitution der molekularen Diffusionsgeschwindigkeit nach dem 1. *Fick'schen* Gesetz bestimmen:

$$\dot{M}_{\text{MD},\varsigma,i}^{\text{PF}} = \rho^{\text{F}} y_i \varepsilon^{\text{P}} A_{\emptyset} u_{\text{MD},\varsigma,i} = -\varepsilon^{\text{P}} A_{\emptyset} \tilde{M}_i \underbrace{\frac{D_{\text{MD},i}}{\tau_{\text{MD}}^{\text{P}}}}_{D_{\text{MD},i}^{\text{eff}}} \frac{\partial \tilde{\rho}_i^{\text{F}}}{\partial \varsigma} \quad (3.79)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient $D_{\text{MD},i}$ eines Mehrkomponentensystems ist vom Massenanteil der Mischungskomponenten und dem binären molekularen Diffusionskoeffizient $D_{\text{MD},i,j}$ abhängig. Durch Kenntnis der Molmassen \tilde{M}_i [kg mol⁻¹] sowie Massenanteile y_i der Mischung folgt der Komponentenmolanteil zu

$$\tilde{y}_i = y_i \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_i} = \frac{y_i}{\tilde{M}_i} \underbrace{\left[\sum_{i=1}^{N_{\text{K}}} \left(\frac{y_i}{\tilde{M}_i} \right) \right]^{-1}}_{\tilde{M}}. \quad (3.80)$$

Mit Annahme einer äquimolaren Diffusion kann nach der *Stefan-Maxwell*-Gleichung für die Mehrkomponentendiffusion der molekulare Diffusionskoeffizient mit

$$D_{\text{MD},i}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = (1 - \tilde{y}_i) \left[\sum_{j \neq i}^{N_{\text{K}}} \left(\frac{\tilde{y}_j}{D_{\text{MD},i,j}} \right) \right]^{-1} \quad (3.81)$$

angesetzt werden [30, 97]. Dabei sind die asymmetrischen Koeffizienten des binären Molekulardiffusionskoeffizienten identisch ($D_{\text{MD},i,j} = D_{\text{MD},j,i}$). Im Fall eines Zweistoffgemisches ist der molekulare Diffusionskoeffizient aus Gl. (3.81) äquivalent zu dem binären Molekulardiffusionskoeffizient ($D_{\text{MD},i} = D_{\text{MD},i,j}$). Dieser lässt sich basierend auf der kinetischen Gastheorie durch Korrelationsgleichungen wie z. B. nach *Fuller et al.* [199] bzw. dem VDI-Wärmeatlas [153] mit

$$D_{\text{MD},i,j}(T, p) = 0,00143 \cdot \frac{\left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^{1,75} \left[\left(\frac{\tilde{M}_i}{[\text{g/mol}]} \right)^{-1} + \left(\frac{\tilde{M}_j}{[\text{g/mol}]} \right)^{-1} \right]}{\left(\frac{p}{[\text{bar}]} \right) \sqrt{2} \left[(A_{\text{MD},i})^{1/3} + (A_{\text{MD},j})^{1/3} \right]} \quad (3.82)$$

berechnen. Die darin enthaltenen dimensionslosen Stoffparameter $A_{\text{MD},i}$ sind z. B. im VDI-Wärmeatlas [153] für zahlreichen Stoffe hinterlegt.

Für sehr enge Poren, deren Durchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge eines Fluidteilchens ($d^{\text{Po}} < A_i$) ist, dominiert der Transport durch *Knudsen*-Diffusion. Der dazugehörige Diffusionsmassenstrom im Porenraum ergibt sich äquivalent zu der Molekulardiffusion über die Diffusionsgeschwindigkeit:

$$\dot{M}_{\text{KD},\varsigma,i}^{\text{PF}} = \rho^{\text{F}} y_i \varepsilon^{\text{P}} A_{\emptyset} u_{\text{KD},\varsigma,i} = -\varepsilon^{\text{P}} A_{\emptyset} \tilde{M}_i \underbrace{\frac{D_{\text{KD},i}}{\tau_{\text{KD}}^{\text{P}}}}_{D_{\text{KD},i}^{\text{eff}}} \frac{\partial \tilde{\rho}_i^{\text{F}}}{\partial \varsigma} \quad (3.83)$$

Die obige Formulierung resultiert aus dem *Stefan-Maxwell*-Gesetz [200]. Nach der kinetischen Gastheorie ergibt sich für den *Knudsen*-Diffusionskoeffizient $D_{\text{KD},i}$ [30, 175] die Beziehung

$$D_{\text{KD},i}(T) = \frac{4}{3} d^{\text{Po}} \sqrt{\frac{\tilde{R}T}{2\pi \tilde{M}_i}}. \quad (3.84)$$

Wie zu Beginn des Kapitels gezeigt (vgl. Tab. 3.3 und Abb. 3.9), beinhalten technisch relevante Adsorbenspartikel zur Kohlenwasserstoffsorption keine einheitliche Porenstruktur – ausgenommen sind Molekularsiebe wie Zeolithe. Demnach kann eine Überlagerung der freien Molekulardiffusion und der *Knudsen*-Diffusion auftreten. Um dieses Phänomen zu berücksichtigen, bieten sich in der Literatur unterschiedliche Modellansätze wie die *Fick'sche* Diffusion mit einer *Bosanquet*-Näherung [201], die *Stefan-Maxwell*-Gleichung [200] oder das Dusty-Gas-Modell nach *Mason & Malinauskas* [202] an. Die letzten beiden Varianten erfordern im Gegensatz zu dem *Fick'schen* Ansatz eine Berechnung der Komponentenbilanz im Einzelkorn (vgl. Gl. (3.64)) [97] und sind deshalb wenn möglich zu vermeiden. Aus dem 1. *Fick'schen* Gesetz folgt entsprechend für einen äquimolaren Teilchenaustausch der gesamte Massenstrom der Porendiffusion (PD) zu

$$\dot{M}_{\text{PD},\varsigma,i}^{\text{PF}} = \rho^{\text{F}} y_i \varepsilon^{\text{P}} A_{\emptyset} u_{\text{PD},\varsigma,i} = -\varepsilon^{\text{P}} A_{\emptyset} \underbrace{\tilde{M}_i \frac{D_{\text{PD},i}}{\tau_{\text{PD}}^{\text{P}}}}_{D_{\text{PD},i}^{\text{eff}}} \frac{\partial \rho_i^{\text{F}}}{\partial \varsigma}. \quad (3.85)$$

Hinsichtlich der Beschreibung des mittleren Porendiffusionskoeffizienten $D_{\text{PD},i}$ wird näherungsweise die *Bosanquet*-Beziehung

$$D_{\text{PD},i} = \left[\frac{1}{D_{\text{MD},i}} + \frac{1}{D_{\text{KD},i}} \right]^{-1} \quad (3.86)$$

angesetzt, in der beide Transportphänomene der freien Molekulardiffusion aus Gl. (3.81) und der *Knudsen*-Diffusion aus Gl. (3.84) gekoppelt sind [175, 201].

Im Partikelfeststoff können, abhängig von der Art und Weise intermolekularer Wechselwirkungen im Adsorpt-Adsorbens-System, verschiedene Massentransportphänomene auftreten. Auf Grund der unbeweglichen Feststoffphase sind dabei nur rein diffusive Massentransporte möglich:

$$\dot{M}_{\varsigma,i}^{\text{PS}} = \underbrace{0}_{\dot{M}_{\text{KV},\varsigma,i}^{\text{PS}}} + \underbrace{\rho^{\text{PS}} x_i (1 - \varepsilon^{\text{P}}) A_{\emptyset} u_{\text{SD},\varsigma,i}}_{\dot{M}_{\text{D},\varsigma,i}^{\text{PS}}} \quad (3.87)$$

Primär findet eine Oberflächendiffusion (SD) statt, die sich durch einen Platzwechsel von adsorbierten Molekülen entlang der Porenoberfläche äußert und als „Hüpfen“ des Adsorpts zwischen den aktiven Zentren der Adsorbensoberfläche gedeutet werden kann [203]. Sekundär ist in sehr engen Poren, die ungefähr dem Adsorptivdurchmesser entsprechen, eine interkristalline Konfiguraldiffusion möglich [30, 32], die jedoch außer für Molekularsiebe meistens zu vernachlässigen ist. Die Oberflächendiffusion ist stark von den molekularen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorpt und dem Adsorbens abhängig. Ist wie bei einer monomolekularen Sorption die Bindungsenergie sehr hoch, so tritt vorwiegend die Porendiffusion im Fluidraum auf. Bei einer mehrschichtigen Physisorption nimmt (vgl. Kap. 3.4.2) die Sorptionsenthalpie deutlich ab. In diesem Fall kann die sorptionsbedingte Energiebarriere überwunden werden und eine Oberflächendiffusion stattfinden. Die Oberflächendiffusion ist somit stark beladungsabhängig. Demnach wird für die Formulierung des Oberflächenmassenstroms anstatt des Fluidmassenanteils die Beladung verwendet [31, 97]. Hierbei ergibt sich nach Substitution der Diffusionsgeschwindigkeit gemäß Gl. (3.74) die Beziehung

$$\dot{M}_{\text{SD},\varsigma,i}^{\text{PS}} = x_i \underbrace{\rho^{\text{PS}} (1 - \varepsilon^{\text{P}})}_{\rho^{\text{P}}} A_{\emptyset} u_{\text{SD},\varsigma,i} = -A_{\emptyset} \rho^{\text{P}} \tilde{M}_i \underbrace{D_{\text{SD},i}}_{\frac{\partial X_i}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma}} = -A_{\emptyset} \rho^{\text{P}} \tilde{M}_i D_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma}. \quad (3.88)$$

Dabei ist der Massenanteil der Komponente im Feststoff x_i durch die Beladung X_i ersetzt, die als Adsorptivmasse pro Adsorbensmasse definiert ist (vgl. Gl. (3.29)). Zudem wird die Partikeldichte ρ^P gemäß der Definition der Partikelporosität aus Gl. (3.31) eingeführt. Der Oberflächendiffusionskoeffizient $D_{SD,i}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] lässt sich entweder experimentell oder aus der Porenverteilung des Adsorbens nach *Krischer* bestimmen [204].

Entsprechend dem LDF-Ansatz aus Gl. (3.66) kann für die Beschreibung der Transportmechanismen im Partikel mit guter Näherung ein effektiver interner Stofftransportkoeffizient verwendet werden. Dieser fasst die Diffusionsmechanismen im Partikel, die durch den internen Stofftransportwiderstand hervorgerufen werden, global zusammen. In Bezug auf die Bestimmung des internen Stoffübertragungskoeffizienten hat sich in der Sorptionstechnik der *Glueckauf*-Ansatz [205] durchgesetzt, der ursprünglich aus einer empirischen Diffusionsgleichung im Partikel resultiert und einen effektiven Partikeldiffusionskoeffizient $D_i^{P,\text{eff}}$ beinhaltet:

$$k_{\text{int},i}^{\text{eff}} = \frac{60}{(d_{\text{eq}}^P)^2} D_i^{P,\text{eff}} \quad (3.89)$$

Die obere Beziehung ist entsprechend ihrer Herleitung theoretisch nur für lineare Sorptionsisothermen mit einem konstanten Diffusionskoeffizient gültig. Bei nichtlinearen Isothermentypen ist der effektive Partikeldiffusionskoeffizient stark nichtlinear und im Allgemeinen abhängig von der Temperatur, der Adsorptivkonzentration im Fluid sowie der Feststoffbeladung. Dieser ergibt sich aus den zuvor vorgestellten diffusiven Transportmechanismen innerhalb der Partikelphase und kann aufbauend auf der formalen Beschreibung der homogenen Partikelbilanz des Partikel-Diffusionsmodells bestimmt werden. Der effektive Partikeldiffusionskoeffizient schreibt sich für den erweiterten LDF-Ansatz zu

$$D_i^{P,\text{eff}}(T, X_i^{\text{GG}}, \theta_i) = \frac{\varepsilon^P D_{PD,i}^{\text{eff}} + \frac{\rho^P}{\rho_{s,i}} D_{SD,i} \frac{\partial X_i^{\text{GG}}}{\partial \theta_i}}{\varepsilon^P + \frac{\rho^P}{\rho_{s,i}} \frac{\partial X_i^{\text{GG}}}{\partial \theta_i}}. \quad (3.90)$$

Die dazugehörige Herleitung der Einzelkornbilanz ist im Anhang B hinterlegt. Darin enthalten ist neben dem Poren- und Oberflächendiffusionskoeffizient auch die Differentiation der Gleichgewichtsbeladung nach dem relativen Sättigungsdruck, die auf Grund der verwendeten BET-Sorptionsisothermen (vgl. Gl. (3.49)) analytisch erfolgen kann. Da im LDF-Ansatz als Triebkraft von einer Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung und der mittleren Beladung ausgegangen wird, ist es erforderlich, anstatt der lokalen Beladung des Partikel-Diffusionsmodells die Gleichgewichtsbeladung einzusetzen. In Gl. (3.90) wird die Sättigungsdichte $\rho_{s,i}$ eingeführt, die sich durch Anwendung des idealen Gasgesetzes zu

$$\rho_{s,i} = \frac{p_{s,i} \tilde{M}_i}{\tilde{R}T} = \frac{p_i \tilde{M}_i}{\theta_i \tilde{R}T} = \frac{y_i \rho^F}{\theta_i} \quad (3.91)$$

ergibt – vgl. Gl. (B.10). Dieser erweiterte Modellansatz für nichtlineare Sorptionsisothermen ist bereits vielfach bestätigt worden [31, 79, 193, 197]. Auf Grund dessen wird diese Modellvariante auch für die vorliegende Arbeit zur Beschreibung des partikelinternen Stofftransportes verwendet.

Stofftransportmechanismen in der Grenzschicht

Sofern durch erzwungene Konvektion Adsorptive in Richtung des Partikels transportiert werden, bildet sich auf Grund der Strömungsverhältnisse eine quer zur Strömungsrichtung liegende Grenzschicht aus. Da diese außerhalb des Partikels liegt, spricht man hierbei von einem externen Stofftransport. Innerhalb der Grenzschicht treten Konzentrations- und Temperaturgradienten auf, die zu Transportwiderständen im Grenzfilm führen (vgl. Abb. 3.13). Je höher die Strömungsgeschwindigkeit und je niedriger die Viskosität des Fluidgemisches ist, desto weniger ausgeprägt ist die Grenzschichtdicke. In der Grenzschicht findet ein rein diffusiver Stofftransport statt. Grund hierfür ist die sich unabhängig von der konvektiven Außenströmung ausbildende Teilchenbewegung. Dieser Transportmechanismus wird als Filmdiffusion (FD) bezeichnet. Der dabei umgesetzte Grenzschichtmassenstrom kann analog zum LDF-Ansatz aus Gl. (3.66) durch ein lineares Konzentrationsgefälle zwischen der Bulk-Fluidphase und der Partikeloberfläche beschrieben werden:

$$\dot{M}_{\xi,i}^{\text{GS}} = \rho^{\text{F}} y_i A_0 u_{\xi,i} = \underbrace{0}_{\dot{M}_{\text{KV},\xi,i}^{\text{GS}}} + \underbrace{\rho^{\text{F}} y_i A_0 u_{\text{FD},\xi,i}}_{\dot{M}_{\text{D},\xi,i}^{\text{GS}}} = \frac{A_0}{aV} k_{\text{ext},i} \rho^{\text{F}} (y_i^{\text{F}} - y_i^{\text{P}}) \quad (3.92)$$

Der Stofftransportkoeffizient folgt wiederum aus dem Stoffübertragungskoeffizienten der Grenzschicht $\beta_{\text{ext},i}$ [m s⁻¹] nach

$$k_{\text{ext},i} = a^{\text{V}} \beta_{\text{ext},i}. \quad (3.93)$$

Experimentelle Untersuchungen bzgl. der Stoffübertragung in Festbetten haben bereits mehrfach bestätigt, dass sich der Stoffübertragungskoeffizient durch geeignete Korrelationsgleichungen bestimmen lässt [31, 32, 206]. Diese empirischen Modellansätze sind in Abhängigkeit von dimensionslosen Kennzahlen formuliert, die wiederum eine Funktion strömungstechnischer Parameter darstellen. Für die Beschreibung der tatsächlichen Stoffübertragung im Verhältnis zur reinen Molekulardiffusion wird die Definition der *Sherwood-Zahl* (*Sh*) verwendet. Daraus folgt der Stoffübertragungskoeffizient mit

$$\beta_{\text{ext},i} = \frac{Sh D_{\text{MD},i}}{d_{\text{eq}}^{\text{P}}}. \quad (3.94)$$

Diese Beziehung beinhaltet neben dem äquivalenten Partikeldurchmesser auch den molekularen Diffusionskoeffizienten aus Gl. (3.81). Für die Bestimmung der *Sherwood-Zahl* empfiehlt sich der Ansatz nach *Wakao & Funazkri* [207] nach

$$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6}, \quad (3.95)$$

der zusätzlich axiale Dispersionseffekte berücksichtigt und vielfach validiert ist [31, 85]. Die *Sherwood-Zahl* ist von fluiddynamischen dimensionslosen Kennzahlen abhängig. Zum einen von der *Reynolds-Zahl*

$$Re = \frac{\rho^{\text{F}} \bar{u} d_{\text{eq}}^{\text{P}}}{\eta^{\text{F}}}, \quad (3.96)$$

in der zusätzlich die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit \bar{u} [m s⁻¹] des Festbettes wie auch die dynamische Viskosität des Fluidgemisches η^{F} [Pa s⁻¹] enthalten sind und zum anderen von der *Schmidt-Zahl*, die das Verhältnis aus viskoser zur molekularer Diffusion widerspiegelt:

$$Sc = \frac{\eta^{\text{F}}}{\rho^{\text{F}} D_{\text{MD},i}} \quad (3.97)$$

Die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit \bar{u} wird dabei aus dem Verhältnis des mittleren Fluidvolumenstroms zum durchströmten Querschnitt im Festbett mit

$$\bar{u} = \frac{\bar{V}^{\text{FB}}}{A_\emptyset} \quad (3.98)$$

berechnet. Die Fluidichte ρ^{F} lässt sich an der Stelle durch das ideale Gasgesetz ermitteln. Für die Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Fluidmischung η^{F} eignet sich die Mischungsregel nach *Wilke* [208, 209], die sich als Mittelwert der dynamischen Reinstoffviskositäten η_i^{F} mit

$$\eta^{\text{F}} = \sum_i^{N_K} \left[\left(\tilde{y}_i \eta_i^{\text{F}} \right) \left(\sum_j^{N_K} \tilde{y}_j \Gamma_{i,j} \right)^{-1} \right] \quad (3.99)$$

und dem darin enthaltenen dimensionslosen Mischungsparameter

$$\Gamma_{i,j} = \left[1 + \left(\frac{\eta_i^{\text{F}}}{\eta_j^{\text{F}}} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_j}{\tilde{M}_i} \right)^{0,25} \right]^2 \cdot \left[8 \left(1 + \frac{\tilde{M}_j}{\tilde{M}_i} \right)^{0,5} \right]^{-1} \quad (3.100)$$

ergibt. Für die Bestimmung der dynamischen Reinstoffviskosität η_j^{F} finden sich in der Literatur zahlreiche temperaturabhängige Polynomfunktionen wie die des VDI-Wärmeatlas [153] mit

$$\frac{\eta_i^{\text{F}}(T)}{[\text{Pa s}]} = A_{\text{DV}} + B_{\text{DV}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right) + C_{\text{DV}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^2 + D_{\text{DV}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^3 + E_{\text{DV}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^4. \quad (3.101)$$

Stofftransportmechanismen in der Bulk-Fluidphase

Anders als die mikroskopischen Transportmechanismen im Partikel und der Grenzschicht stellt der Fluidtransport in der Bulk-Fluidphase einen makroskopischen Stofftransport innerhalb der Hohlräume des porösen Festbettes dar. Dieser ist grundsätzlich anisotrop und somit in allen Raumrichtungen unterschiedlich. Für einen rotationssymmetrischen Adsorber sind daher für die radiale und axiale Koordinate separate Massenströme zu formulieren. Im Prinzip setzt sich der Komponentenmassenstrom der Bulk-Fluidphase einer Raumrichtung ξ gemäß der Beziehung nach Gl. (3.71) mit

$$\dot{M}_{\xi,i}^{\text{F}} = \underbrace{\rho^{\text{F}} y_i \varepsilon^{\text{F}} A_\emptyset u_\xi}_{\dot{M}_{\text{KV},\xi,i}^{\text{F}}} + \underbrace{\rho^{\text{F}} y_i \varepsilon^{\text{F}} A_\emptyset u_{\text{Dis},\xi,i}}_{\dot{M}_{\text{D},\xi,i}^{\text{F}}} = \dot{M}_{\text{KV},\xi,i}^{\text{F}} + \dot{M}_{\text{D},\xi,i}^{\text{F}} \quad (3.102)$$

aus einem konvektiven sowie diffusiven Anteil zusammen. Der Diffusionsanteil des Gesamtmassenstroms ist im porösen Festbett, im Gegensatz zu den bisher diskutierten Diffusionsmechanismen im Partikel sowie der Grenzschicht aus Kap. 3.4.3, anisotrop und abhängig von der aufgeprägten Konvektionsströmung. Dies widerspricht in theoretischer Hinsicht der Vorstellung eines Diffusionstransportes, der als statistische isotrope Teilchenbewegung definiert ist. Demzufolge wird in Bezug auf die Sorptionstechnik anstelle der Diffusion der Begriff einer Dispersion eingeführt, die im Grenzfall eines strömungsfreien Fluidtransportes in die reine Molekulardiffusion übergeht. Die Dispersion ist demnach ein makroskopischer Effekt, der in porösen Haufwerken auftritt und die Abweichung zu der idealen Pfropfenströmung durch dissipative Quervermischung darstellt [193]. Bewirkt wird die Dispersion durch lokale Geschwindigkeitsänderungen auf Grund unterschiedlicher

Verweilzeiten der Stromfäden einer konvektiven Strömung – siehe dazu auch [32]. Diese resultieren aus der Haftbedingung zwischen der Fluidmasse und Partikeloberfläche. Dadurch ergeben sich in den Hohlräumen des porösen Haufwerks unterschiedliche Strömungsquerschnitte. Zu veränderten Strömungsquerschnitten können Variationen in den Partikeloberflächen oder Hohlraumgrößen sowie Randeffekte durch nicht-ideale Partikelanordnungen führen. Alle genannten Effekte bewirken eine „Versmierung“ bzw. dissipative Quervermischung des Strömungsprofils, die mit abnehmender Fluidgeschwindigkeit und zunehmenden Randeffekten verstärkt wird.

In Anlehnung an das 1. *Fick'sche* Gesetz der Diffusion (vgl. Gl. (3.73)) lässt sich zusammen mit Gl. (3.74) der Dispersionsmassenstrom der Bulk-Fluidphase für die jeweilige Raumrichtung ξ anhand des effektiven Dispersionskoeffizienten $D_{\text{Dis},\xi,i}^{\text{eff}}$ formulieren:

$$\dot{M}_{\text{D},\xi,i}^{\text{F}} = \rho^{\text{F}} y_i \varepsilon^{\text{F}} A_0 u_{\text{Dis},\xi,i} = -\rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} A_0 D_{\text{Dis},\xi,i}^{\text{eff}} \frac{\partial y_i}{\partial \xi} \quad (3.103)$$

Für die Berücksichtigung der Strömungseffekte in porösen Schüttungen im Stofftransport der Bulk-Fluidphase, ist es erforderlich die jeweiligen Massenströme mit der Bettporosität ε^{F} [–] zu verrechnen. Letztere ist lediglich im einfachsten Fall konstant und äquivalent zur Bettporosität einer unendlich ausgedehnten Schüttung $\varepsilon^{\text{F},\infty}$ nach Gl. (3.32). Bei Betrachtung technisch relevanter Adsorber ist hingegen die Packungsdichte auf Grund der Schwerkraft und bedingt durch geometrische Effekte unterschiedlich verteilt. Hierbei nimmt die Porosität in radialer Richtung zu der Adsorberwand hin zu. Je geringer das Verhältnis aus dem Adsorber- zu Partikeldurchmesser $D^{\text{FB}}/d^{\text{P}}$ ist, desto größer sind die sterischen Effekte zwischen dem Partikel und der Adsorberwand. In Abb. 3.14 ist hierzu der Porositätsverlauf mit der sich ergebenden mittleren Radialgeschwindigkeit \bar{u}_r im Querschnitt eines zylindrischen Adsorbers illustriert.

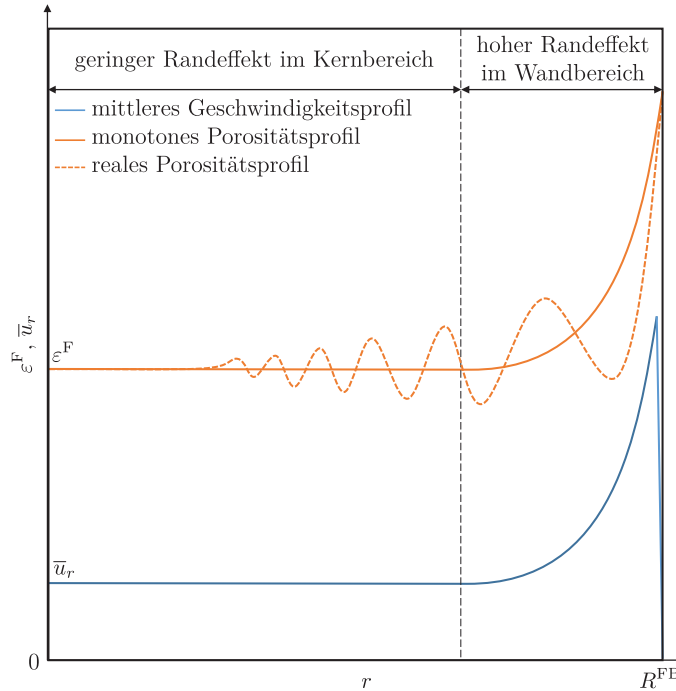


Abbildung 3.14: Gezeigt ist die mittlere Radialgeschwindigkeit \bar{u}_r [m s^{-1}] und Porosität ε^{F} [–] im Festbett in Abhängigkeit des Radius r [m] mit R^{FB} als Festbettradius.

Die Porositätserhöhung in Wandnähe des Adsorbers bewirkt eine frei werdende Durchströmfläche, die zu einem Anstieg der Geschwindigkeit im Festbett führt und infolge der Haftbedingung an der Wand Null ist. Bis zu einem bestimmten Radius verhält sich die Bettporosität wie die einer unendlich ausgedehnten Schüttung ($\varepsilon^F \approx \varepsilon^{F,\infty}$). Infolge der großen Entfernung zur Wand besitzen die Randeffekte noch keinen wesentlichen Einfluss. Auf Grund unterschiedlicher Hohlräume innerhalb der Schüttung treten lokale Querschnittänderungen und somit Geschwindigkeitsgradienten auf, wodurch sich radial Oszillationen im Porositätsverlauf ergeben [86, 210]. Die mathematische Abbildung einer oszillierenden Porosität erweist sich als äußerst komplex, da sich bei einer geringen Änderung der Partikelanordnung der Verlauf stark ändern kann. Daher empfiehlt es sich einen gemittelten Porositätsverlauf durch eine monoton steigende Funktion zu approximieren. Für zylindrische Adsorber wird an der Stelle vorwiegend der empirische Ansatz nach *Giese et. al* [211] mit

$$\varepsilon^F(r) = \varepsilon^{F,\infty} \left[1 + \left(\frac{0,65}{\varepsilon^{F,\infty}} - 1 \right) \exp(-6,0 f_{Po}(r)) \right] \quad (3.104)$$

verwendet, der anhand zahlreicher Experimente in porösen Partikelschüttungen zufriedenstellend validiert ist [86, 211]. Die Berücksichtigung der Randeffekte in zylindrischen Festbetten erfolgt durch eine vom Radius abhängige Korrekturfunktion

$$f_{Po}(r) = \frac{R_{FB} - r}{d_{eq}^P}. \quad (3.105)$$

Darin stellt R^{FB} den Außenradius des Festbettes dar²⁵. Der monotone Modellansatz aus Gl. (3.104) gibt das gemittelte Porositätsprofil über dem Adsorberradius wieder. Für ein Adsorber-zu-Partikeldurchmesserverhältnis D^{FB}/d^P von ca. 10 ist dieser Ansatz hinreichend genau [86]. Bei höheren Werten sollte der empirische Ansatz nach *Johnson & Kapner* [212] verwendet werden, der oszillatorische Porositätsverläufe berücksichtigt.

Für rotationssymmetrische Zylindergeometrien entfällt die Betrachtung der azimuthalen Winkelkoordinate und der effektive Dispersionskoeffizient teilt sich allein in einen radialen ($\xi = r$) und axialen ($\xi = z$) Anteil auf. Die einzelnen Dispersionskoeffizienten werden dabei im effektiven Dispersionsensor zusammengefasst:

$$\hat{D}_{Dis,i}^{eff} = \begin{bmatrix} D_{Dis,r,i} & 0 & 0 \\ 0 & D_{Dis,z,i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.106)$$

Hinsichtlich der Beschreibung einer axialen Dispersion eignet sich insbesondere der empirische Modellansatz nach *Schlünder & Tsotsas* [81] mit

$$D_{Dis,z,i} = D_{Dis,i}^0(r) + \frac{Pe_{Dis}}{K_{Dis}^{ax}} D_{MD,i}. \quad (3.107)$$

Für zylindrische Adsorber ist die axiale Korrelationskonstante mit $K_{Dis}^{ax} = 2$ bestätigt. In Bezug auf die Bestimmung der radialen Dispersion kann näherungsweise der erweiterte Ansatz von *Winterberg et al.* [91] mit

$$D_{Dis,r,i} = D_{Dis,i}^0(r) + K_{Dis,1}^{rad} Pe_{Dis} \frac{u_{r=0}}{\bar{u}} f_{Dis}(r) D_{MD,i} \quad (3.108)$$

²⁵ In Mehrkammergeometrien ist dieser Ansatz infolge verschiedener Innen- und Außenradien zu erweitern.

verwendet werden. Beide Dispersionskoeffizienten setzen sich aus zwei Anteilen zusammen: einem strömungsunabhängigen Dispersionskoeffizienten $D_{\text{Dis},i}^0$ sowie einem strömungsabhängigen Term, der unter anderem aus der dimensionslosen *Péclet-Zahl* Pe_{Dis} und den dimensionslosen Korrelationskonstanten $K_{\text{Dis},1}^{\text{ax}}$ bzw. $K_{\text{Dis},1}^{\text{rad}}$ bestimmt wird. Hierbei bezeichnet $u_{r=0}$ die Geschwindigkeit auf der Symmetrieachse des zylindrischen Adsorbers. In vielzähligen Messversuchen wurde bestätigt, dass die Wechselwirkungen beider Dispersionskoeffizienten einer undurchströmten und durchströmten Schüttung mit dissipativer Quervermischung vernachlässigbar sind und demnach beide Dispersionskoeffizienten additiv überlagert werden können [81]. Die Korrelationskonstanten entsprechen geometrisch abhängigen Faktoren, die ein Maß für die Quervermischung in einer durchströmten Schüttung darstellen. Beide Parameter resultieren aus Kurvenregressionen experimenteller Daten, den sog. Tracer-Experimenten²⁶ [92, 213, 214]. Für die Ermittlung des Dispersionskoeffizienten eines undurchströmten Festbettes empfiehlt sich die Approximation von *Zehner, Schlünder & Bauer* [90, 215] mit

$$D_{\text{Dis},i}^0(r) = \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon^{\text{F}}(r)}\right) D_{\text{MD},i}, \quad (3.109)$$

die durch Auswertung experimenteller Daten im Vergleich zu einem postulierten Partikelmodell als hinreichend genau bestätigt und in diversen Arbeiten [82, 91, 98, 216] referenziert ist. Dabei gibt der Ausdruck $(1 - \sqrt{1 - \varepsilon^{\text{F}}(r)})$ den effektiven Flächenanteil der Fluidphase in angrenzenden Partikeln an, sodass im Grenzfall eines reinen Fluides ($\varepsilon^{\text{F}} = 1$) eine freie Molekulardiffusion (vgl. Gl. (3.81)) vorliegt. Die *Péclet-Zahl* beschreibt das Verhältnis eines advektiven Transport und von der Strömungsrichtung abhängigen zu einem strömungsunabhängigen Diffusionstransport mit

$$Pe_{\text{Dis}} = \frac{\bar{u} d_{\text{eq}}^{\text{P}}}{D_{\text{MD},i}}. \quad (3.110)$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit berechnet sich analog zum vorherigen Abschnitt 3.4.3 aus Gl. (3.98). Für die Berücksichtigung der radialen Randeffekte in porösen Medien wird im radialen Dispersionskoeffizienten, ähnlich wie für die Porosität aus Gl. (3.105), folgende Korrekturfunktion eingeführt:

$$f_{\text{Dis}}(r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^{\text{P}}}\right)^2 & \text{für } 0 \leq (R^{\text{FB}} - r) \leq K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^{\text{P}}, \\ 1 & \text{für } K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^{\text{P}} < (R^{\text{FB}} - r) \leq R^{\text{FB}}. \end{cases} \quad (3.111)$$

Die darin enthaltene Fallunterscheidung besagt, dass die Randeffekte erst in der Nähe zur Adsorberwand zu einer Zunahme der radialen Dispersion führen. Dieses Verhalten tritt ein, sobald die Differenz aus Außenradius zum aktuellen Radius des Festbettes geringer als ein experimentell bestätigter Grenzwert $K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^{\text{P}}$ [m] ist²⁷. Beide radiale Korrelationsparameter wurden von *Winterberg et al.* [91, 213] ermittelt und sind für kugelförmige sowie kugeläquivalente Partikel durch

$$K_{\text{Dis},1}^{\text{rad}} = \frac{1}{8} \left[1 + \frac{3}{\sqrt{Pe_{\text{Dis}} \frac{u_{r=0}}{\bar{u}}}} \right]^{-1} \quad \text{und} \quad K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} = 0,44 \quad (3.112)$$

beschrieben. Hierbei kann $K_{\text{Dis},1}^{\text{rad}}$ als Steigungsrate der strömungsabhängigen radialen Dispersion und $K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}}$ als der dazugehörige Dämpfungsfaktor interpretiert werden.

²⁶ Hier wird dem Festbett eine fluoreszierende Substanz zugegeben und deren Strömungsprofil visualisiert.

²⁷ In Mehrkammergeometrien ist dieser Ansatz infolge verschiedener Innen- und Außenradien zu erweitern.

3.4.4 Energetik der Sorption

Ähnlich dem Stofftransport setzt sich auch der Energietransport im Adsorber aus unterschiedlichen Transportprozessen innerhalb des Partikels, der Partikelgrenzschicht sowie der Bulk-Fluidphase zusammen. Während der Ad- und Desorptionsprozesse im Festbett wird durch Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes gemäß Kap. 3.4.2 eine gewisse Sorptionsenthalpie umgesetzt, die im Fall der exothermen Adsorption aus dem Partikel zur Grenzschicht und anschließend in die Bulk-Fluidphase übertragen wird. Umgekehrt dazu ist im endothermen Desorptionsprozess diese Energiemenge von der Bulk-Fluidphase an die aktiven Zentren des Partikels zu transportieren. In der Regel verläuft der Wärmetransport im Partikelfeststoff auf Grund seiner vergleichsweise hohen Wärmeleitfähigkeit sehr schnell ab. Entgegen der Stoffübertragung stellen im Energietransport die Grenzschicht sowie die Bulk-Fluidphase die limitierenden Faktoren dar. In diesen Phasen ist die Wärmeleitung im Vergleich zu der im Partikel deutlich niedriger. Mit Ausnahme hoher Strömungsgeschwindigkeiten ist jedoch der Temperaturunterschied zwischen der Partikel- und Fluid-Bulkphase sehr gering, sodass der Wärmetransportwiderstand in der Grenzschicht oftmals zu vernachlässigen ist. Für die Bestimmung des Wärmetransportes im Festbett ist theoretisch eine heterogene Energiebilanz der Partikel- und Bulk-Fluidphase erforderlich. Da die meisten Sorptionsprozesse bei niedrigen bzw. moderaten Fluidgeschwindigkeiten stattfinden, ist die Temperatur beider Phasen näherungsweise gleich, sodass sich die einzelnen heterogenen Energiebilanzen zu einer gemeinsamen homogenen Energiebilanz der porösen Adsorbensschüttung mit effektiven Wärmetransportkoeffizienten zusammenfassen lassen. Diese Modellannahme wurde bereits durch eine ausführliche Literaturauswertung hinsichtlich der Adsorbermodellierung in Kap. 2.3.2 evaluiert. Ferner ist selbst eine messtechnische Unterscheidung der Partikel- und Bulk-Fluidphasentemperatur nicht realisierbar. Infolgedessen konzentriert sich die nachfolgende Diskussion auf den effektiven Wärmetransport im gesamten Festbettadsorber. Es werden die erforderlichen Modellansätze zur Beschreibung der energetischen Wirkungsweisen des Adsorber vorgestellt. Hauptaugenmerk des vorliegenden Teilkapitels liegt auf der phänomenologischen Beschreibung der relevanten Wirkungsmechanismen bzgl. der Energiebilanz mit den dazugehörigen thermischen Modellparametern²⁸.

Effektive Wärmeakkumulation im Festbett

Innerhalb des Festbettes findet eine Speicherung an Wärmeenergie statt. Dabei tragen die Partikel- sowie Bulk-Fluidphase ihren Anteil zu der Gesamtwärmeakkumulation im Festbett bei. Zur Berücksichtigung der jeweiligen Energieanteile in einer homogenen Festbett-Energiebilanz können effektive Größen herangezogen werden, die sich aus der Addition beider Energiebilanzen unter Annahme einer gleichen Feststoff- und Fluidtemperatur ergeben. Die formale Beziehung für die akkumulierte Wärmemenge $Q_{ak}^{FB,eff}$ [J] resultiert aus dem totalen Differenzial der kalorischen EOS in Form der Enthalpie – vgl. Gl. (A.40). Darin ist die zeitliche Temperaturänderung proportional zu dem akkumulierten Wärmestrom $\dot{Q}_{ak}^{FB,eff}$ [W], der wie folgt definiert ist:

$$\dot{Q}_{ak}^{FB,eff} = \frac{\partial Q_{ak}^{FB,eff}}{\partial t} = c_p^{V,FB,eff} \frac{\partial T}{\partial t} dV \quad (3.113)$$

²⁸ Eine detaillierte Aufstellung der Energiebilanz im Festbettadsorber wird im Rahmen der Adsorbermodellierung in Kap. 5.3.5 gezeigt.

Die effektive volumenspezifische Wärmekapazität des Festbettes $c_p^{V,FB,eff}$ [$J m^{-3} K^{-1}$] entspricht einer Phasenmittelung zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase nach

$$c_p^{V,FB,eff} = \underbrace{(1 - \varepsilon^F) c_p^{V,P,eff}}_{\text{Anteil aus Partikelphase}} + \underbrace{\varepsilon^F \rho^F c_p^F}_{\text{Anteil aus Bulk-Fluidphase}}, \quad (3.114)$$

die sich additiv aus den einzelnen Produkten aus Dichte ρ^k und spezifischer Wärmekapazität c_p^k [$J kg^{-1} K^{-1}$] der jeweiligen Phasen k berechnet. Die Partikelphase selbst setzt sich aus einem Feststoff- und Fluidanteil (vgl. Abb. 3.13) mit jeweils unterschiedlichen Dichten und Wärmekapazitäten zusammen. Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, lässt sich eine gemittelte volumenspezifische Wärmekapazität der Partikelphase mit

$$c_p^{V,P,eff} = \underbrace{(1 - \varepsilon^P) \rho^{PS} c_p^{PS}}_{\text{Anteil aus Partikel-Feststoffphase}} + \underbrace{\varepsilon^P \rho^F c_p^F}_{\text{Anteil aus Partikel-Fluidphase}} \quad (3.115)$$

verwenden. Die spezifische Feststoffwärmekapazität c_p^{PS} ist nur sehr geringfügig temperaturabhängig und kann für die typischen Betriebstemperaturen eines Adsorber als konstant angenommen werden. Anders verhält es sich mit der Wärmekapazität des Fluidgemisches c_p^F . Diese kann für ideale Gasgemische aus den temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Reinstoffwärmekapazitäten $c_{p,i}^F$ mit

$$c_p^F = \sum_{i=1}^{N_K} c_{p,i}^F y_i \quad (3.116)$$

ermittelt werden. Für die darin enthaltenen spezifischen Reinstoffwärmekapazitäten $c_{p,i}^F$ finden sich in der Literatur zahlreiche empirische Ansätze wie z. B. eine Polynomfunktion nach dem VDI-Wärmeatlas [153] gemäß

$$\frac{c_{p,i}^F(T)}{[J kg^{-1} K^{-1}]} = A_{Wk} + B_{Wk} \left(\frac{T}{[K]} \right) + C_{Wk} \left(\frac{T}{[K]} \right)^2 + D_{Wk} \left(\frac{T}{[K]} \right)^3 + E_{Wk} \left(\frac{T}{[K]} \right)^{-2}. \quad (3.117)$$

Effektiver Energietransport im Festbett

Im quasi-heterogenen Festbettmodell mit einheitlicher Feststoff- und Fluidtemperatur wird pro Raumrichtung ξ ein effektiver Energiestrom $\dot{E}_\xi^{FB,eff}$ [W] transportiert, der sich aus einem dazugehörigen Enthalpiestrom $\dot{H}_\xi^{FB,eff}$ [W] sowie einem dispersiven Wärmestrom $\dot{Q}_{Dis,\xi}^{FB,eff}$ [W] zusammensetzt:

$$\dot{E}_\xi^{FB,eff} = \dot{H}_\xi^{FB,eff} + \dot{Q}_{Dis,\xi}^{FB,eff} \quad (3.118)$$

Der Enthalpiestrom wird durch zu- und abfließende Massenströme im Festbett und der disperse Wärmestrom durch einen intermolekularen Wärmetransport infolge konduktiver und strahlungsbedingter Transportmechanismen hervorgerufen. Im Fall verhältnismäßig geringer Temperaturunterschiede im Festbett können an der Stelle die Wärmestrahlungseffekte vernachlässigt werden. Der effektive Enthalpiestrom wird durch den transportierten Massenstrom $\dot{M}_\xi^{FB,eff}$ im Festbett hervorgerufen, der eine dazugehörige spezifische Enthalpie $h^{FB,eff}$ [$J kg^{-1}$] mitführt. Wiederum lässt sich der Massenstrom in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit u_ξ (vgl. Gl. (3.71)) ausdrücken. Damit

resultiert der effektive Enthalpiestrom zu

$$\dot{H}_\xi^{\text{FB,eff}} = \underbrace{\dot{M}_\xi^{\text{FB,eff}}}_{\rho^{\text{FB,eff}} \dot{V}_\xi} h^{\text{FB,eff}} = \rho^{\text{FB,eff}} \underbrace{\dot{V}_\xi}_{A_\emptyset u_\xi} h^{\text{FB,eff}} = A_\emptyset \rho^{\text{FB,eff}} h^{\text{FB,eff}} u_\xi. \quad (3.119)$$

Hierbei wird für die quasi-heterogene Festbettphase das Produkt aus effektiver Dichte und spezifischer Enthalpie verwendet, das einer Phasenmittelung zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase entspricht:

$$\rho^{\text{FB,eff}} h^{\text{FB,eff}} = \rho^{\text{P}} h^{\text{P}} (1 - \varepsilon^{\text{F}}) + \rho^{\text{F}} h^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} \quad (3.120)$$

Die zweite entscheidende Größe hinsichtlich der Berechnung des transportierten Energiestroms im Festbett ist der Wärmestrom durch effektive Wärmeleitung, der sich mit dem *Fourier'schen* Gesetz über den flächenbezogenen effektiven Wärmeleitungsstrom $\dot{q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{FB,eff}}$ [W m^{-2}] bestimmen lässt. Dieser ist wiederum proportional zu dem lokalen Temperaturgradient im Ort ξ nach

$$\boxed{\dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{FB,eff}} = A_\emptyset \dot{q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{FB,eff}} = -A_\emptyset \lambda_\xi^{\text{FB,eff}} \frac{\partial T}{\partial \xi}}. \quad (3.121)$$

Darin entspricht $\lambda_\xi^{\text{FB,eff}}$ [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] dem effektiven anisotropen Wärmeleitungskoeffizienten im Festbett. Mit der effektiven Wärmeleitung können trotz einer homogenen Festbett-Energiebilanz die unterschiedlichen Wärmetransportmechanismen der einzelnen Phasen approximiert werden. Im einfachsten Fall ist für den effektiven Wärmeleitungskoeffizienten – ähnlich wie für die effektive Wärmekapazität – eine Phasenmittelung denkbar, allerdings lassen sich die Wärmeleitungskoeffizienten nicht einfach addieren. Grund hierfür ist, dass die Wärmeleitung durch unterschiedliche Transportwege innerhalb einer Phase und zwischen benachbarten Phasen stattfinden kann. Zum einen ist eine Wärmeleitung durch in Reihe geschaltete und zum anderen durch parallel zueinander liegende Phasen möglich [204]. Für die Reihenschaltung resultiert der maximale und für die Parallelschaltung der minimale Transportwiderstand [90]. Dieses Verhalten führt zu einer Kombination unterschiedlicher konduktiver Transportwiderstände, die einen erweiterten Ansatz im Vergleich zu einer einfachen Phasenmittelung bedürfen. Der konduktive Wärmetransport im Festbett beruht auf folgenden Wärmeleitungsmechanismen:

- Wärmeleitung innerhalb der Fluid- oder Feststoffphase eines Partikels
- Wärmeleitung in der umgebenden Bulk-Fluidphase eines Partikels
- Wärmeleitung an der Kontaktfläche an in Reihe geschalteten oder parallel zueinander liegenden Phasen der Fluid- und Feststoffphase im Partikel
- Wärmeleitung an der Grenzfläche zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase an in Reihe geschalteten oder parallel zueinander liegenden Phasen

Der effektive Wärmeleitungskoeffizient ist abhängig von der Richtung der Wärmestromlinien und somit anisotrop. Für einen rotationssymmetrischen Adsorber kann der effektive Wärmeleitungskoeffizient (äquivalent dem Dispersionskoeffizienten aus Gl. (3.106)) in einen radialen ($\xi = r$) und axialen ($\xi = z$) Anteil aufgeteilt werden. Die einzelnen Wärmeleitungskoeffizienten sind wiederum

im Wärmeleitungstensor des Festbettes mit

$$\hat{\lambda}^{\text{FB,eff}} = \begin{bmatrix} \lambda_r^{\text{FB}} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_z^{\text{FB}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.122)$$

zusammengefasst. Die Wärmeleitung stellt einen dispersiven Transportmechanismus dar, der analog zu der Dispersion aus Kap. 3.4.3 in durchströmten Festbetten infolge dissipativer Quervermischung einer aufgeprägten Strömung entsteht und von der Wärmeleitung einer undurchströmten Schüttung abweicht. Beide Arten der Wärmeleitung lassen sich auf Grund ihrer vernachlässigbaren Wechselwirkung zueinander addieren [81, 90]. Folglich setzt sich der effektive Wärmeleitungskoeffizient additiv aus einem von der Strömungsgeschwindigkeit abhängigen und dem dazu unabhängigen Term zusammen. Der axiale Wärmeleitungskoeffizient kann mit Hilfe des empirischen Modellansatzes nach *Schlünder & Tsotsas* [90] (vgl. Gl. (3.107)) mit

$$\lambda_z^{\text{FB}} = \lambda^0(r) + \frac{Pe_{\text{Wl}}}{K_{\text{Wl}}^{\text{ax}}} \lambda^{\text{F}} \quad (3.123)$$

bestimmt werden. Für zylindrische Festbetten wurde hierzu der axiale Korrelationsfaktor mit $K_{\text{Wl}}^{\text{ax}} = 2$ validiert. Der radiale Wärmeleitungskoeffizienten kann durch die vielfach bestätigte Erweiterung nach *Winterberg et al.* [91, 214] ermittelt werden:

$$\lambda_r^{\text{FB}} = \lambda^0(r) + K_{\text{Wl},1}^{\text{rad}} Pe_{\text{Wl}} \frac{u_{r=0}}{\bar{u}} f_{\text{Wl}}(r) \lambda^{\text{F}} \quad (3.124)$$

In beiden Beziehungen aus Gl. (3.123) und Gl. (3.124) ist der Wärmeleitungskoeffizient des Fluidgemisches λ^{F} enthalten, der ähnlich der dynamischen Viskosität temperaturabhängig ist. Für Drücke unter 10 bar lässt sich der Wärmeleitungskoeffizienten des Fluidgemisches analog zur dynamischen Viskosität aus Gl. (3.99) mit der Mischungsregel nach *Wilke* [208, 209] berechnen:

$$\lambda^{\text{F}} = \sum_i^{N_K} \left[\left(\tilde{y}_i \lambda_i^{\text{F}} \right) \left(\sum_j^{N_K} \tilde{y}_j \Gamma_{i,j} \right)^{-1} \right] \quad (3.125)$$

Der Mischungsparameter $\Gamma_{i,j}$ ist äquivalent zu Gl. (3.100) und abhängig von den dynamischen Rein-
stoffviskositäten sowie der jeweiligen Molmasse. Für den temperaturabhängigen Wärmeleitungskoeffizient eines reinen Fluides eignet sich der empirische Polynomansatz aus dem VDI-Wärmeatlas [153] mit

$$\frac{\lambda_i^{\text{F}}(T)}{[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]} = A_{\text{Wl}} + B_{\text{Wl}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right) + C_{\text{Wl}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^2 + D_{\text{Wl}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^3 + E_{\text{Wl}} \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^4. \quad (3.126)$$

Der Wärmeleitungskoeffizient des undurchströmten Festbettes λ^0 berücksichtigt die zuvor erwähnten Wärmetransportmechanismen der zueinander liegenden Phasen. Eine exakte analytische Berechnung der Wärmeleitung innerhalb sowie zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase kann nur durch eine numerische Auflösung einzelner Partikel und der damit verbundenen Lösung einer *Laplace*-Gleichung erfolgen. Diese Variante erfordert jedoch einen hohen numerischen Rechenaufwand bei gleichzeitig geringer Extrapolationsfähigkeit im Fall einer Veränderung der Schüttungs-

anordnung. Um diese Problematik zu umgehen, wurde von *Zehner, Schlünder & Bauer* [90, 215] ein empirisches Einheitszellenmodell entwickelt, das in analoger Weise zu der Dispersion (vgl. Gl. (3.109)) die unterschiedlichen seriellen und parallelen Transportwiderstände berücksichtigt und zu

$$\lambda^0(r) = \left[1 - \sqrt{1 - \varepsilon^F(r)} (1 - K_{W1}^0) \right] \lambda^F \quad (3.127)$$

definiert ist. Durch die Bettporosität aus Gl. (3.104) wird der Wärmeleitungskoeffizient der undurchströmten Schüttung als Funktion des Radius geschrieben, sodass auftretende Randeffekte im Festbett berücksichtigt bleiben. Die Einflüsse der Wärmeleitung im Feststoff sowie im Fluid sind im dimensionslosen Korrekturfaktor K_{W1}^0 verarbeitet, der sich aus

$$K_{W1}^0 = \frac{2}{A_{W1}} \left[\frac{B_{W1} (K_{W1}^P - 1)}{(A_{W1}^0)^2 K_{W1}^P} \ln \left(\frac{K_{W1}^P}{B_{W1}} \right) - \frac{B_{W1} + 1}{2} + \frac{B_{W1} - 1}{A_{W1}} \right] \quad (3.128)$$

berechnet. Dieser Parameter beinhaltet wiederum weitere dimensionslose Korrekturfaktoren:

$$A_{W1} = 1 - \frac{B_{W1}}{K_{W1}^P}, \quad B_{W1} = C_{W1} \left(\frac{1 - \varepsilon^F}{\varepsilon^F} \right)^{10/9} \quad \text{und} \quad K_{W1}^P = \frac{\lambda^{PS}}{\lambda^F}. \quad (3.129)$$

Hier wird mit K_{W1}^P das Verhältnis des Wärmeleitungskoeffizienten im Feststoff λ^{PS} zu dem im Fluid λ^F eingeführt. Zudem ist mit B_{W1} ein von der Partikelgeometrie und Bettporosität abhängiger sog. Verformungsparameter enthalten, dessen Formkoeffizient C_{W1} für kugelförmige Partikel mit $C_{W1} = 1,25$ bzw. für zylindrische Partikel mit $C_{W1} = 2,5$ validiert ist [153].

Zur Berechnung des strömungsabhängigen Terms der axialen und radialen Wärmeleitungskoeffizienten sind analog zur Dispersion aus Kap. 3.4.3 weitere geometrieabhängige und fluiddynamische Parameter wie die konduktive *Péclet*-Zahl

$$Pe_{W1} = \frac{\bar{u} d_{eq}^P \rho^F c_p^F}{\lambda^F} \quad (3.130)$$

und der radiale Korrekturfaktor²⁹ für die Wärmeleitung

$$f_{W1}(r) = \begin{cases} \left(\frac{R^{FB} - r}{K_{W1,2}^{rad} d_{eq}^P} \right)^2 & \text{für } 0 \leq (R^{FB} - r) \leq K_{W1,2}^{rad} d_{eq}^P, \\ 1 & \text{für } K_{W1,2}^{rad} d_{eq}^P < (R^{FB} - r) \leq R, \end{cases} \quad (3.131)$$

inklusive der empirisch ermittelten Korrelationsfaktoren für zylindrische Partikel

$$K_{W1,1}^{rad} = \frac{1}{6,25} \quad \text{und} \quad K_{W1,2}^{rad} = 0,40 + 0,6 \exp \left(-\frac{Re}{230} \right) \quad (3.132)$$

erforderlich. Bei abweichenden Partikelgeometrien sind andere Korrelationskonstanten einzusetzen [92]. Die Korrekturfunktion aus Gl. (3.131) berücksichtigt die Randgängigkeit in der porösen Schüttungen, wodurch in Wandnähe des Festbettes die Wärmeleitfähigkeit auf Grund der dort erhöhten Porosität abnimmt und im Kern der Schüttung am größten ist. Der dimensionslose Steigungsfaktor $K_{W1,1}^{rad}$ beschreibt die mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ansteigende Quervermischung und der Dämpfungsfaktor $K_{W1,2}^{rad}$ die Breite der dispersen Zone im Festbett. Zur Bestimmung der

²⁹ In Mehrkammergeometrien ist dieser Ansatz infolge verschiedener Innen- und Außenradien zu erweitern.

hier enthaltenen dimensionslosen *Péclet*- und *Reynolds*-Zahl ist, analog zu Kap. 3.4.3 bzw. Kap. 3.4.3, neben der mittleren Leerrohrgeschwindigkeit und des volumenäquivalenten Partikeldurchmessers auch die Kenntnis stoffspezifischer Größen des Fluidgemisches erforderlich. Dazu zählen die Dichte (gemäß dem idealen Gasgesetz), die spezifische Wärmekapazität (aus Gl. (3.116)) sowie die dynamischen Viskosität (aus Gl. (3.99)).

Wärmetönung durch Sorption im Festbett

Durch den Prozess einer exothermen Adsorption bzw. endothermen Desorption erfährt das Festbett eine bestimmte Wärmetönung. Dieser energetische Quellterm beruht auf dem thermodynamischen Energieumsatz im Sorptionsgleichgewicht nach Kap. 3.4.2. Ausgangspunkt für die Berechnung des Austauschwärmestroms ist der Austauschenergiestrom zwischen den benachbarten Partikel- und Bulk-Fluidphasen. Hierbei ergibt sich aus der Differenz zwischen beiden Phasen ausgetauschten partiellen Enthalpien $h_{A,i}^k$ die spezifische Austauschenthalpie im Festbett $\Delta h_{A,i}$, die nach Gl. (3.62) der auf die Molmasse bezogenen molaren Sorptionsenthalpie $\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}$ mit

$$\Delta h_{A,i} = h_i^F - h_i^P = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}}{\tilde{M}_i} \quad (3.133)$$

entspricht. Innerhalb des Festbettes bewirkt diese spezifische Enthalpiedifferenz einen Austauschwärmestrom \dot{Q}_A^{FB} , der die Thermodynamik und Kinetik der Sorption durch die darin enthaltene Sorptionsenthalpie sowie den Austauschmassenstrom der einzelnen Phasen $\dot{M}_{A,i}^k$ vereint. Der gesamte Austauschwärmestrom setzt sich additiv aus den einzelnen phasenspezifischen Komponentenwärmeströmen $\dot{Q}_{A,i}^k$ zusammen, die wiederum als Produkt des stoffspezifischen Austauschmassenstroms und der Sorptionsenthalpie zu

$$\dot{Q}_A^{\text{FB}} = -\dot{Q}_A^F = \dot{Q}_A^P = \sum_{i=1}^{N_K} \dot{Q}_{A,i}^P = \sum_{i=1}^{N_K} \dot{M}_{A,i}^P \Delta h_{A,i} = \sum_{i=1}^{N_K} \dot{m}_{A,i}^P A^{\text{eff}} \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}}{\tilde{M}_i} \quad (3.134)$$

resultieren. Durch das Einsetzen des flächenspezifischen Austauschmassenstroms aus Gl. (3.68) in die obige Beziehung wird die Kopplung der thermodynamischen Größen in Form der Gleichgewichtsbeladung (aus Gl. (3.49)) und der molaren Sorptionsenthalpie (aus Gl. (3.62)) mit den kinetischen Parametern des effektiven Stofftransportkoeffizienten (aus Gl. (3.67)) sowie der mittleren Partikelbeladung (aus Gl. (3.66)) deutlich:

$$\dot{Q}_A^{\text{FB}} = \frac{A^{\text{eff}}}{aV} \sum_{i=1}^{N_K} \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}}{\tilde{M}_i} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \rho^P (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \quad (3.135)$$

Der Austauschwärmestrom ist beladungs-, temperatur- und konzentrationsabhängig. Für niedrige Adsorptivkonzentrationen ist dieser sowie die Beladung gering, wodurch der Beitrag der Sorptionsenthalpie und folglich der Austauschwärmestrom wenig ausgeprägt ist.

Wärmeübertragung zwischen benachbarten Phasen

Als Wärmeübertragung wird der Wärmeaustausch zwischen zwei benachbarten Phasen bezeichnet, der einen Teil des Austauschenergiestroms darstellt. Bei einer quasi-heterogenen Energiebilanz im

Festbett hebt sich dieser Wärmestrom auf. Anders hingegen findet zwischen dem Festbettadsorber und dessen Umgebung eine Wärmeübertragung statt, die durch Transportmechanismen in Form einer natürlichen Konvektion infolge von Dichteunterschieden oder einer erzwungenen Konvektion durch eine Anströmung limitiert wird. Dabei werden Wärmestrahlungseffekte vernachlässigt, die bei den vorliegenden (geringen bis mäßigen) Temperaturunterschieden zwischen der Phasenoberfläche und dem umgebenden Fluid keinen wesentlichen Beitrag zur gesamten Wärmeübertragung leisten. An der Adsorberoberfläche ist im vorliegenden Fall ausschließlich die natürliche Konvektion relevant. Diese entsteht, da im Bereich hoher Temperatur die Gasdichte zunimmt und somit einen Dichteunterschied sowie eine damit verbundene Auftriebskraft hervorruft. Letztere transportiert in der sich ausbildenden Grenzschicht Fluidschichten höherer Temperatur in Gebiete niedrigerer Temperatur. Der dabei übertragene Konvektionswärmestrom kann zusammen mit der dazugehörigen Oberfläche durch einen linearen Triebkraftansatz mit einer Temperaturdifferenz zwischen einer Oberfläche (O) und deren Umgebung (∞) nach

$$\dot{Q}_{\infty} = A_O \dot{q}_{\infty} = A_O \alpha_{\infty} (T_O - T_{\infty}) \quad (3.136)$$

bestimmt werden. Der Wärmeübertragungskoeffizient $\alpha_{\infty} [\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$ ist im Normalfall temperaturabhängig und an jeder Stelle der Oberfläche unterschiedlich. Wärmeübertragungsmessungen zeigen, dass sich der Wärmetransportkoeffizienten besonders gut durch empirische Korrelationsgleichungen, die von dimensionslosen Kennzahlen abhängen, berechnen lässt. An einem senkrecht stehenden Adsorber findet die natürliche Konvektion an der vertikalen Mantelfläche sowie den horizontalen Stirnflächen statt. Diese Wärmeübertragungsprozesse lassen sich durch die Modellansätze einer vertikalen Wand sowie einer horizontalen Platte beschreiben. Für beide Fälle werden im Folgenden die dazugehörigen Korrelationsgleichungen vorgestellt.

In Bezug auf die Berechnung des Wärmeübertragungskoeffizienten findet sich in der Fachliteratur eine hohe Anzahl an Korrelationsgleichungen [153, 206]. Diese sind jeweils durch unterschiedliche Randbedingungen begrenzt und abhängig von charakteristischen Kennzahlen. Eine besonders geeignete Kombination an empirischen Gleichungen, die eine Berücksichtigung laminarer und turbulenter Strömungen für vertikale und horizontale Flächen erlauben und gleichzeitig für einen breiten Anwendungsbereich validiert sind, bieten die Beziehungen nach *Incropera et al.* [217]. Der Wärmeübertragungskoeffizient an einer vertikalen Wand (VW) ergibt sich in diesem Fall zu

$$\alpha_{\infty}^{\text{VW}}(T) = \begin{cases} \frac{\bar{\lambda}^{\text{F}}}{L_{\text{eq}}} \left[0,680 + \frac{0,67(Ra)^{(1/4)}}{\left(1 + \left(\frac{0,492\bar{\lambda}^{\text{F}}}{\bar{\eta}^{\text{F}}\bar{c}_p^{\text{F}}}\right)^{(9/16)}\right)^{(4/9)}} \right] & \text{für } Ra \leq 10^9, \\ \frac{\bar{\lambda}^{\text{F}}}{L_{\text{eq}}} \left[0,825 + \frac{0,387(Ra)^{(1/6)}}{\left(1 + \left(\frac{0,492\bar{\lambda}^{\text{F}}}{\bar{\eta}^{\text{F}}\bar{c}_p^{\text{F}}}\right)^{(9/16)}\right)^{(8/27)}} \right] & \text{für } Ra > 10^9, \end{cases} \quad (3.137)$$

bzw. für die Variante einer horizontalen Wand (HW) nach

$$\alpha_{\infty}^{\text{HW}}(T) = \begin{cases} \frac{\bar{\lambda}^{\text{F}}}{L_{\text{eq}}} 0,54(Ra)^{1/4} & \text{für } Ra \leq 10^7, \\ \frac{\bar{\lambda}^{\text{F}}}{L_{\text{eq}}} 0,15(Ra)^{1/3} & \text{für } Ra > 10^7. \end{cases} \quad (3.138)$$

Um den Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und deren Umgebung in den Stoffdaten zu berücksichtigen, wird für diese jeweils eine gemittelte Temperatur mit $\bar{T} = (T_{\text{O}} + T_{\infty})/2$ verwendet. Die Bestimmungsgleichungen der hier erforderlichen Stoffparameter wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt. Für die Stoffdaten ist bzgl. der konvektiven Wärmeübertragung am Adsorber die mittlere Temperatur \bar{T} einzusetzen. Zur Ermittlung der Wärmeübertragungskoeffizienten aus Gl. (3.137) und Gl. (3.138) werden die drei dimensionslosen Kennzahlen

$$Pr = \frac{\bar{\nu}^{\text{F}}}{\bar{a}^{\text{F}}} = \frac{\bar{\eta}^{\text{F}} \bar{c}_p^{\text{F}}}{\bar{\lambda}^{\text{F}}}, \quad Gr = \frac{g \bar{\beta}_V^{\text{F}} (T_{\text{O}} - T_{\infty}) L_{\text{eq}}^3}{(\bar{\nu}^{\text{F}})^2} \quad \text{und} \quad Ra = Gr Pr \quad (3.139)$$

benötigt. An der Stelle beschreibt die *Prandtl-Zahl* Pr das Verhältnis aus kinematischer Viskosität $\bar{\nu}^{\text{F}} = \bar{\eta}^{\text{F}}/\bar{\rho}^{\text{F}}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] zu der Temperaturleitfähigkeit $\bar{a}^{\text{F}} = \bar{\lambda}^{\text{F}}/(\bar{c}_p^{\text{F}} \bar{\rho}^{\text{F}})$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] eines Fluides und stellt ein Maß für das Schichtdickenverhältnis der Strömungs- zur Temperaturgrenzschicht dar. Die *Grashof-Zahl* Gr charakterisiert das Verhältnis aus einer durch eine Temperaturdifferenz hervorgerufenen Auftriebskraft zu der Reibungskraft infolge einer viskosen Strömung. Das Produkt dieser beiden Kennzahlen entspricht der *Rayleigh-Zahl*, die das physikalische Verhältnis aus konvektivem zu konduktivem Wärmetransport widerspiegelt. Hohe *Rayleigh-Zahlen* deuten auf einen konvektionsdominierten Wärmetransport hin. Für die Bestimmung der genannten Kennzahlen ist neben der konstanten Erdbeschleunigung g [m s^{-2}] sowie der kinematischen Viskosität auch eine äquivalente Länge L_{eq} , an der die natürliche Konvektion stattfindet und der thermische Volumenexpansionskoeffizient $\bar{\beta}_V^{\text{F}}$ des Umgebungsfluides erforderlich. Die äquivalente Länge ist mit $L_{\text{eq}} = A_{\text{O}}/L_{\text{u}}$ als Verhältnis der umströmten Oberfläche A_{O} zu dem an der Konvektion beteiligten Umfang L_{u} definiert [217]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient resultiert für ideale Gase aus der idealen Gasgleichung zu

$$\bar{\beta}_V^{\text{F}} = -\frac{1}{\bar{\rho}^{\text{F}}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}^{\text{F}}}{\partial \bar{T}} \right)_p = \frac{1}{\bar{T}}. \quad (3.140)$$

3.4.5 Dynamik der Sorption

Die Sorptionsdynamik vereint die Wirkungsmechanismen der Thermodynamik, Kinetik sowie Energetik im Adsorber und gibt dabei das gesamte Raum-Zeit-Verhalten des Festbettes wieder. Als charakteristische Größe für die Bewertung der Sorptionsprozesse dient die Durchbruchkurve (DBK), die das Zusammenspiel zwischen dem Sorptionsgleichgewicht und der Wärme- und Stoffübertragung im Festbett darstellt. Die grundlegenden Art und Weise der Sorptionsdynamik wird im Folgenden anhand einer typischen Durchbruchcharakteristik im Festbett beschrieben. Anschließend erfolgt die Aufstellung von Modellansätzen, die zu der Berechnung von Grenzflächenkräften zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase erforderlich und speziell in durchströmten Festbetten zusätzlich zur klassischen Impulsbilanz kompressibler Fluide zu berücksichtigen sind.

Durchbruchverhalten im Festbett

Das typische Durchbruchverhalten im Festbett wird mit Hilfe der Abb. 3.15 am Beispiel der Adsorption erläutert.

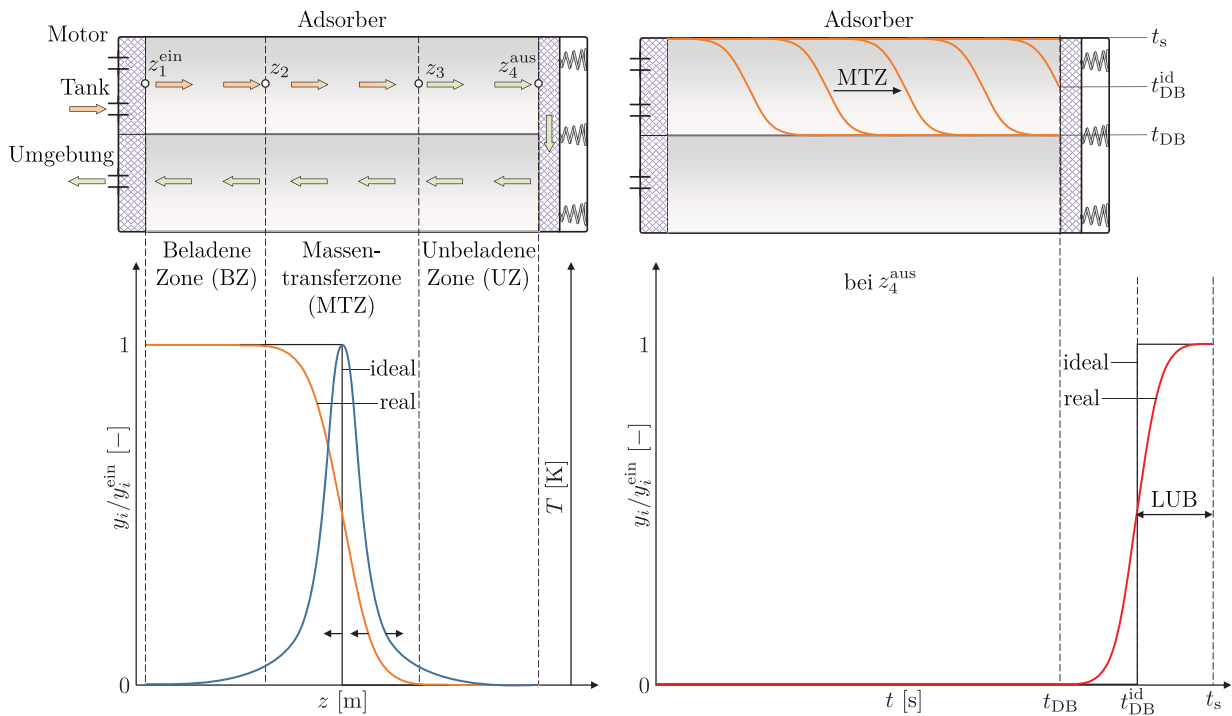


Abbildung 3.15: Schematische Skizze der Sorptionsdynamik im Adsorber. Die linke Teilabbildung zeigt den örtlichen Zustand in z [m] bei einer bestimmten Zeit t [s] für den aktuellen Massenanteil y_i [-] bezogen auf den Eingangsmassenanteil y_i^{ein} des Adsorptivs und die rechte Teilabbildung gibt das zeitliche Durchbruchverhalten der ersten Sorptionskammer für den relativen Ausgangsmassenanteil y_i^{aus} wieder.

Der linke Teil der Abb. 3.15 zeigt das dynamische Adsorptionsverhalten für einen ausgewählten Zeitpunkt. Ein Adsorptionsprozess kann klassischerweise in drei örtliche Bereiche unterteilt werden: einer beladenen Zone (BZ), einer Massentransferzone (MTZ) und einer unbeladenen Zone (UB). In der BZ ist die Adsorption bereits abgeschlossen, sodass der Adsorptivmassenanteil im Fluid dem Wert des Adsorbereintritts entspricht ($y_i = y_i^{\text{ein}}$). An der Stelle ist die Gleichgewichtsbeladung bereits erreicht und das Adsorbens gilt als gesättigt. Für einen kontinuierlichen Zustrom mit konstanter Adsorptivkonzentration kann das Gleichgewicht jetzt nur noch durch eine Temperatur- oder Druckänderung ausgelenkt werden. Innerhalb der MTZ findet eine Adsorption statt. Währenddessen wird das Adsorptiv der Bulk-Fluidphase entzogen und auf dem Adsorbens angereichert, sodass der Adsorptivmassenanteil abnimmt. Das Konzentrationsprofil und somit auch die Breite der MTZ werden hauptsächlich durch die dispersiven Effekte im Wärme- und Stofftransport bestimmt –vgl. Kap. 3.4.3 und Kap. 3.4.4. Hier findet eine dissipative Quervermischung der Fluidelemente statt, die zu einer Verschmierung des Konzentrationsverlaufs gegenüber einer idealen Pfropfenströmung führt. Infolgedessen wird nur ein Teil der Adsorberkapazität ausgenutzt und das Festbett nicht vollständig beladen. Der Wendepunkt in der Adsorptionsfront markiert gleichzeitig das Erreichen der Gleichgewichtsbeladung, die sich auch im Hochpunkt des dazugehörigen Temperaturprofils widerspiegelt. Hier wird örtlich die maximale Beladung erreicht. Durch den lokalen Abschluss der

exothermen Adsorption und der dazugehörigen Wärmefreisetzung, findet an der Stelle kein weiterer (adsorptionsbedingter) Temperaturanstieg mehr statt. Die Temperatur nimmt in der BZ bereits leicht zu. Verantwortlich hierfür sind die energetischen Transportphänomene der Wärmeleitung innerhalb der Schüttung sowie die konvektiv mit der Strömung transportierte Wärmeenergie. Am Ende der MTZ liegt in der UB eine frische Schüttung vor, die bei fortschreitender Adsorption zeitlich zunehmend schmaler wird.

Im oberen rechten Teil der Abb. 3.15 ist der schematische Verlauf des Fluidmassenanteils entlang des Adsorbers für verschiedene Zeitpunkte gezeigt. Die MTZ wandert innerhalb des Festbettes in Richtung des Kammerausgangs. Erreicht das Adsorptiv das Ende der Schüttung, so kommt es zu einem Durchbruch (DB), der mit der gleichnamigen Durchbruchzeit t_{DB} charakterisiert wird. Diese ist im unteren rechten Bildbereich der Abb. 3.15 dargestellt. Hierbei bildet sich am Adsorberausgang die DBK aus, die in ihrem Verlauf der punktsymmetrischen Spiegelung des zuvor gezeigten Profils des Fluidmassenanteils innerhalb der Schüttung entspricht. In analoger Weise zu der MTZ ist das Profil der DBK durch die Thermodynamik sowie die kinetischen und energetischen Transportmechanismen bestimmt. Im Idealfall einer reinen Pfropfenströmung tritt der Durchbruch später und zwar im Wendepunkt der Durchbruchskurve ein. Dieser Zeitpunkt wird als ideale Durchbruchzeit t_{DB}^{id} bezeichnet. Anhand des Wendepunkts im DBK-Verlauf lässt sich die Länge des ungenutzten Festbetts (LUB³⁰) abgelesen, die angibt inwieweit der reale Verlauf der Adsorptionsfront vom Idealverhalten abweicht. Bei weiterer Beladung nähert sich das Konzentrationsprofil dem Wert der Eingangskonzentration an. Ab diesem Sättigungszeitpunkt t_s kann der Adsorber nicht weiter beladen werden.

Strömungscharakteristik im Festbett

Im Festbett bildet sich innerhalb der Bulk-Fluidphase eine Strömung aus, die von der ortsabhängigen Fluidgeschwindigkeit u_ξ (Massenschwerpunktgeschwindigkeit des Fluides) sowie der Bettporosität abhängt. Die eigentliche Strömungsgeschwindigkeit im Festbett ist dabei niedriger als die des reinen Fluides, da die Partikelphase einen zusätzlichen Strömungswiderstand darstellt. Die sich einstellende effektive Strömungsgeschwindigkeit (*Darcy*-Geschwindigkeit) u_ξ^{eff} wird mit der *Dupuit-Forchheimer*-Beziehung

$$u_\xi^{eff} = \varepsilon^F u_\xi \quad (3.141)$$

beschrieben [218]. Für die Abbildung der kompressiblen Fluidströmung in porösen Medien sind, neben den typischen Druck- und Schubspannungskräften auf Grund der Fluidviskosität sowie Impulskräften infolge des Stofftransportes innerhalb einer Phase, zusätzliche dissipative Kräfte im Festbett zu berücksichtigen. Diese werden in der klassischen *Navier-Stokes*-Gleichung hinsichtlich der Kräftebilanz eines Festbettes hinzugefügt. Nachstehend sind die volumetrischen Grenzflächenkräfte mit $f_\xi^{V,F}$ [$N\,m^{-3}$] gekennzeichnet. Eine bedeutende Grenzflächenkraft für poröse Medien resultiert aus dem *Darcy*-Gesetz, das die Proportionalität zwischen dem Druckverlust in der Flussrichtung ξ und der effektiven Strömungsgeschwindigkeit in einem Festbett wiedergibt und als

$$\frac{\partial p}{\partial \xi} = - \underbrace{\frac{\eta^F}{\kappa_{FB}} u_\xi^{eff}}_{f_{Da,\xi}^{V,F}} \quad (3.142)$$

³⁰ Engl.: length of unused bed

definiert ist [218]. Der Koeffizient κ^{FB} [m²] gibt die Permeabilität eines Fluides im Festbett wieder und nimmt für eine hohe Durchlässigkeit zu. Grundsätzlich ist die Permeabilität eine anisotrope Kenngröße, jedoch kann für eine homogen verteilte Schüttung oftmals eine Isotropie angenommen werden, wodurch sich ein skalarer Wert ergibt. Dabei ist die Permeabilität unabhängig von den Stoffeigenschaften eines Fluides und eine Funktion rein geometrischer Größen der Partikelschüttung wie z. B. der Bettporosität. Zur Berechnung der Permeabilität kann die mehrfach zitierte empirische *Carman-Kozeny*-Beziehung [219] mit

$$\kappa^{\text{FB}} = \frac{\left(d_{\text{eq}}^{\text{P}} \varepsilon^{\text{F}}\right)^2 \varepsilon^{\text{F}}}{C_{\text{CK}}(1 - \varepsilon^{\text{F}})^2} \quad (3.143)$$

verwendet werden. Diese wurde bereits für unterschiedliche Partikelgeometrien in mehreren Arbeiten validiert [220, 221]. Die in Gl. (3.143) enthaltene dimensionslose *Carman-Kozeny*-Konstante wurde von *Ergun* [221] für sphärische und kugeläquivalente Partikel mit $C_{\text{CK}} = 150$ evaluiert. Es ist anzumerken, dass das *Darcy*-Gesetz keine vollständige Impulsbilanz eines Festbettes darstellt, sondern lediglich einen Sonderfall für stationäre inkompressible Strömungen ohne innere Reibung durch eine Fluidviskosität sowie extern anliegenden Volumenkräften. Für instationäre Fluidströmungen mit moderater oder hoher Porosität zeigt die Proportionalitätsbeziehung des *Darcy*-Gesetzes ihre Grenzen. Verantwortlich hierfür sind die Trägheitseffekte beim Aufprall der Fluidströmung an der Festkörperoberfläche der Partikelphase [218]. Infolge der dort vorliegenden Haftbedingung kommt es zu einer nicht zu vernachlässigenden Haftreibung. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, führen zunächst *Dupuit* und später *Forchheimer* einen quadratischen Trägheitsterm in der Impulsbilanz ein, der als Erweiterung der *Darcy*-Gleichung (3.143) die Grenzflächenkraft in einem durchströmten Festbett wiedergibt:

$$\frac{\partial p}{\partial \xi} = - \underbrace{\frac{\eta^{\text{F}}}{\kappa^{\text{FB}}} u_{\xi}^{\text{eff}}}_{f_{\text{Da},\xi}^{\text{V,F}}} - \underbrace{\frac{C_{\text{Fo}} \rho^{\text{F}}}{\sqrt{\kappa^{\text{FB}}}} |u_{\xi}^{\text{eff}}| u_{\xi}^{\text{eff}}}_{f_{\text{Fo},\xi}^{\text{V,F}}} \quad (3.144)$$

Die obige Beziehung ist unter dem Namen der *Forchheimer*-Gleichung [222] bekannt. Die darin befindliche *Forchheimer*-Konstante stellt einen Formkorrekturfaktor für unterschiedliche Partikelgeometrien dar und kann aus einer Regression experimenteller Daten bestimmt werden. Für sphärische oder kugeläquivalente Partikel in einem zylinderförmigen Festbett eignet sich hierzu der empirische Ansatz nach *Beavers et al.* [223], indem der Formkorrekturfaktor anhand geometrischer Parameter mit

$$C_{\text{Fo}} = 0,55 \left(1 - 5,5 \frac{d_{\text{eq}}^{\text{P}}}{D^{\text{FB}}_{\text{eq}}} \right) \quad (3.145)$$

berechnet wird. An der Stelle ist die Kenntnis des hydraulischen bzw. äquivalenten Festbettdurchmessers gefordert. Dieser kann bei Angabe der Länge L^{FB} und des Durchmessers D^{FB} des Festbettes mit

$$D_{\text{eq}}^{\text{FB}} = \frac{2L^{\text{FB}} D^{\text{FB}}}{L^{\text{FB}} + D^{\text{FB}}} \quad (3.146)$$

bestimmt werden [218].

3.5 Theorie zur Latentwärmespeichermodellierung

Im vorliegenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Latentwärmespeichertechnik erläutert, die für eine Abbildung des Phasenübergangs in einem Phasenwechselmaterial (PCM) erforderlich sind. Nach einer Einführung in die Thermodynamik und das Funktionsprinzip von Latentwärmespeichern erfolgt anschließend die Formulierung hierzu relevanter Modellansätze in Hinblick auf die Modellierung des energetischen und dynamischen Phasenübergangs im PCM.

3.5.1 Thermodynamik und Prinzip des Phasenwechsels im PCM

Ein Phasenwechsel in einem Latentwärmespeicher wird dadurch charakterisiert, indem dieser bei einer bestimmten Konstellation intensiver Zustandsgrößen auf makroskopischer Ebene dessen thermodynamische Eigenschaften ändert. Dazu zählen Transformationen in der Materialdichte, der Magnetisierung oder Kristallstruktur. Hierbei wandelt sich der Aggregatzustand um, der klassischerweise entweder einer Feststoff-, Flüssigkeits- oder Gasphase entspricht sowie im erweiterten Sinne auch in nicht-klassischen Zustandsformen wie einem Plasma oder Suprafluid vorkommen kann. Thermodynamisch lassen sich Phasenwechsel durch die *Gibbs*-Energie charakterisieren, die jedes System stets versucht zu minimieren. Die *Gibbs*-Energie stellt eine kalorische EOS dar und setzt sich aus der Enthalpie wie auch Entropie ($G = H - TS$) zusammen. Diese ist zudem von intensiven Zustandsgrößen wie der Temperatur, dem Druck und der Stoffmenge abhängig ist – vgl. Anhang A.4. Da Phasenübergänge isobar ablaufen und die meisten PCM näherungsweise als Reinstoffe angesehen werden können, lässt sich die Änderung der freien Enthalpie allein durch eine Temperaturänderung beschreiben. Demzufolge spielt gerade die Temperatur eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Bewertung und Klassifizierung von Phasenübergängen. Jede Phase besitzt eine freie Enthalpie, die zwar verschieden ist, sich jedoch stetig mit der Temperatur ändert. Auf der anderen Seite weist die erste, zweite, oder n -te Ableitung der *Gibbs*-Energie nach einer ihren intensiven Zustandsgrößen eine Unstetigkeit auf. Dieser Sachverhalt wurde erstmals von *Ehrenfest* zur Unterscheidung von Phasenübergängen aufgegriffen und wird heute als *Ehrenfest'sche* Klassifikation für die Charakterisierung von Phasenwechseln genutzt [224]. Darin werden die Phasenübergänge in eine Ordnung unterteilt, die als Grad der Ableitung nach einer intensiven Zustandsgröße definiert ist, in der erstmals eine Unstetigkeit auftritt.

Ein Phasenübergang 1. Ordnung zeichnet sich dadurch aus, dass die erste Ableitung der *Gibbs*-Energie nach der Temperatur eine Unstetigkeit aufweist. Der Phasenübergang 2. Ordnung hingegen zeigt erst in der zweiten Differentiation einen unstetigen Verlauf. Nur Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung sind physikalisch erschlossen, andere Ordnungen sind lediglich theoretischer Natur [224]. Es empfiehlt sich daher die Klassifizierung von Phasenwechseln nur auf die erste Ableitung zu beziehen und somit den Phasenübergang erster Ordnung als diskontinuierlich und einen zweiter Ordnung als kontinuierlich aufzufassen [224]. Für die Klassifizierung des Phasenübergangs in Latentwärmespeichern sind primär die Enthalpie und die spezifische Wärmekapazität zu betrachten. Beide Größen beinhalten zusammen sowohl die erste sowie die zweite Differentiation der *Gibbs*-Energie nach der Temperatur. Für die Enthalpie folgt mit Anwendung der fundamentalen thermodynamischen Beziehungen (vgl. Anhang A.2) der Ausdruck

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (3.147)$$

Daneben ergibt sich die spezifische Wärmekapazität aus ihrer Definition als Änderung der Enthalpie nach der Temperatur zusammen mit Gl. (3.147) zu

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i} - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i} - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, N_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, N_i}. \quad (3.148)$$

Die dazugehörige Phasenübergangsklassifizierung nach *Ehrenfest* ist in Abb. 3.16 verdeutlicht.

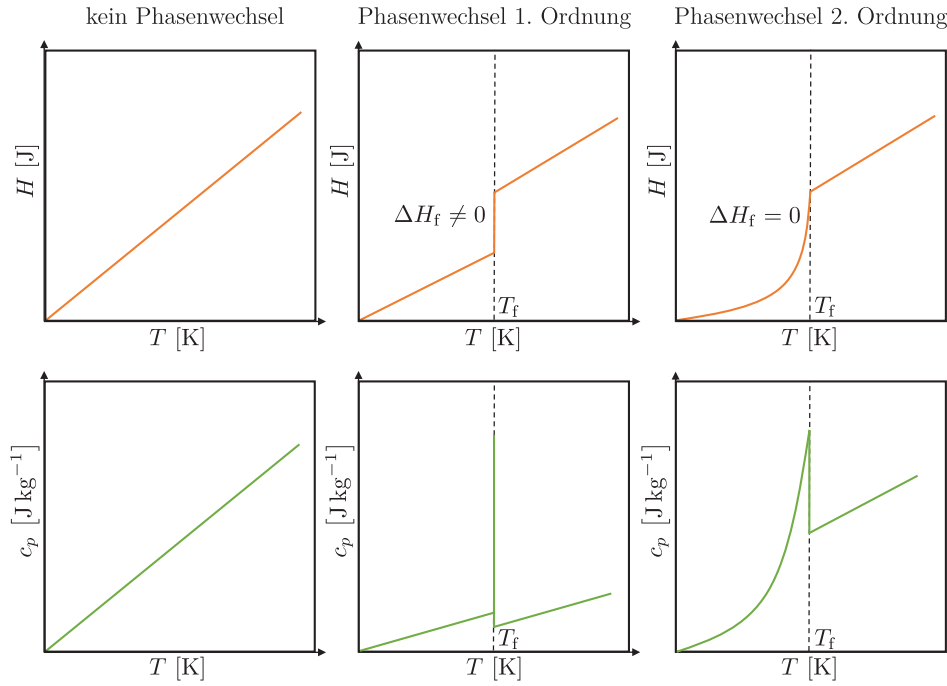


Abbildung 3.16: Phasenübergangsklassifizierung nach *Ehrenfest* für Reinstoffe mit der Enthalpie H [J] und der spezifischen Wärmekapazität c_p [J kg⁻¹] als Funktion der Temperatur T [K]. Dabei sind ΔH_f die latente Enthalpie und T_f die Temperatur beim Phasenübergang.

Findet kein Phasenwechsel statt, so steigt die Enthalpie kontinuierlich mit zunehmender Temperatur an und bleibt folglich stetig differenzierbar. Entsprechend ist für einen linearen Verlauf der Enthalpie die spezifische Wärmekapazität gemäß Gl. (3.148) konstant. In dem Fall führt die externe Wärmezufuhr nur zu einem Anstieg der inneren Energie bzw. Enthalpie des Stoffsystems. Man spricht hierbei von einer sensiblen („fühlbaren“) Energiezufuhr bzw. Erwärmung. Anders verhält sich das System bei einem Phasenübergang 1. Ordnung. An der Stelle findet beim Erreichen der Phasenumwandlungstemperatur (Formationstemperatur) T_f ein sprunghafter Anstieg der Enthalpie statt, indem ein endlicher Betrag an latenter (lat.: „verborgener“) Wärme bzw. Formationsenthalpie ΔH_f aufgenommen wird. PCM, die einen solchen Phasenwechsel aufweisen, werden als Latentwärmespeicher bezeichnet, da die zuvor aufgenommene Wärme unter konstanter Temperatur während einer Abkühlung des Materials wieder freigesetzt und somit zwischengespeichert werden kann. Der Energieumsatz während des Phasenübergangs erster Ordnung beruht auf intermolekularen Wechselwirkungskräften im Inneren des Materials. Im Zustand des reversiblen Phasenwechsels eines festen PCM (SP) in ein flüssiges PCM (LP) wird die zugeführte Energie zur Überwindung der intermolekularen Bindungskräfte im Molekülverbund des Feststoffes benötigt, sodass sich die Temperatur erst wieder beim Abschluss des Phasenübergangs ändert. Umgekehrt und reversibel

führt eine Wärmeabfuhr im Latentwärmespeicher zunächst zu einer Abkühlung unter abnehmender Temperatur, bevor anschließend eine Erstarrung der Schmelze eintritt. Während des Erstarrungsprozesses verlieren die Moleküle im PCM ihre Bewegungsenergie und die zuvor gespeicherte latente Phasenwechselenthalpie wird in Form einer Kristallisationswärme wieder abgegeben.

Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung ist der Verlauf der Enthalpie kontinuierlich über der Temperatur und weist mit dem Erreichen der Übergangstemperatur einen Knick auf. In diesem Punkt tritt ein sprunghafter Anstieg der spezifischen Wärmekapazität ein. Beispiele für derartige Phasenübergänge sind zum einen magnetische Stoffe, die vom ferromagnetischen in einen paramagnetischen Zustand übergehen oder elektrische Leiter, welche von einer *Ohm'schen* Leitfähigkeit in eine Supraleitfähigkeit wechseln [177]. Mikroskopisch betrachtet ändern sich beim Phasenübergang 2. Ordnung die Wechselwirkung und das Volumen des Körpers stetig mit der Temperatur, sodass es bei Erreichen der Formationstemperatur zu keiner sprunghaften Änderung des Ordnungszustandes kommt [177]. In Bezug auf die thermische Adsorberoptimierung werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Latentwärmespeicher untersucht, die einen fest/flüssig-Phasenwechsel zeigen. Infolgedessen konzentriert sich die weitere Diskussion auf Phasenwechselmaterialien 1. Ordnung. Als PCM werden neben Reinstoffen vorwiegend Mehrkomponentensysteme wie z. B. Paraffine eingesetzt, die im Gegensatz dazu keine definierte Phasenwechseltemperatur aufweisen. Diese zeigen vielmehr einen endlichen Übergangsbereich, in dem ein nicht-isothermer Phasenwechsel stattfindet. Das Prinzip eines derartigen nicht-isothermen Phasenübergangs ist in Abb. 3.17 illustriert.

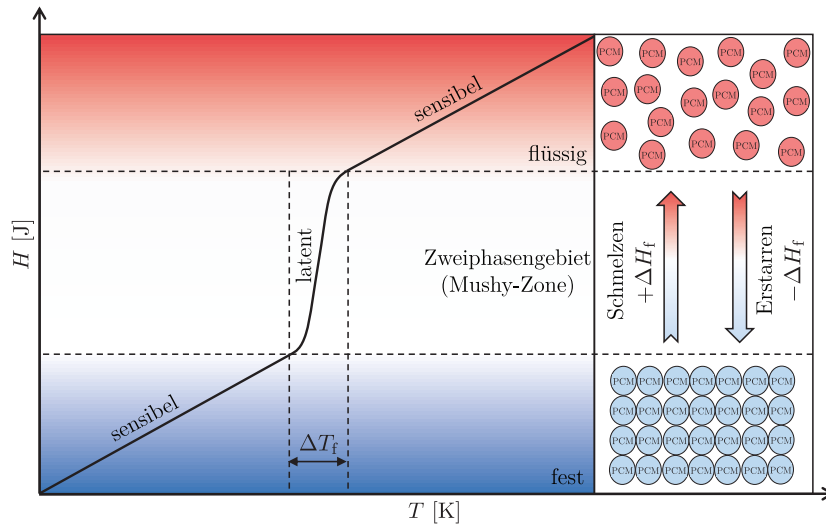


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung eines nicht-isothermen Phasenübergangs eines PCM mit der Enthalpie H [J] als Funktion der Temperatur T [°C]. Dabei stellt ΔT_f Schmelztemperaturbereich und ΔH_f die Phasenwechselenthalpie dar.

Deutlich zu erkennen ist das charakteristische Profil der Enthalpie im Zweiphasengebiet, in dem die latente Wärme in Form der Phasenwechselenthalpie umgewandelt wird. Die Phasenwechselenthalpie lässt sich mit Kenntnis der Flüssigkeitsdichte ρ^{LP} und der spezifischen Schmelzenthalpie Δh_f aus

$$\Delta H_f = M^{LP} \Delta h_f = V^{LP} \underbrace{\rho^{LP} \Delta h_f}_{\Delta h_f^V} = V^{LP} \Delta h_f^V = V^{LP} (\rho^{LP} h^{LP} - \rho^{SP} h^{SP}) \quad (3.149)$$

berechnen [101, 132]. Dabei ist das Produkt der spezifischen Schmelzenthalpie mit der Flüssigkeitsdichte äquivalent zur Differenz der volumenspezifischen Enthalpie Δh_f^V [J m⁻³] zwischen der Flüssigkeits- und Feststoffphase. Die spezifische Schmelzenthalpie ist für Reinstoffe vielfach tabelliert [153] und kann für Mehrstoffsysteme aus kalorimetrischen Messungen wie der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC³¹) gewonnen werden – siehe dazu auch [117–119]. Zwischen der reinen Flüssigkeits- und Feststoffphase bildet sich ein metastabiles Zweiphasengebiet ohne scharfe Phasengrenze aus, in dem beide Phasen koexistent sind. Dieser Bereich ist als Mushy-Zone bekannt. Begründet wird die Mushy-Zone durch die einzelnen Spezies einer Mischung, die sich in ihrer Reinstoffphasenwechseltemperatur unterscheiden und somit kein einheitlicher Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt auftreten kann. Da die Phasengrenze in der Mushy-Zone physikalisch nur schwer zu definieren ist, bedarf deren mathematische Abbildung in Hinblick auf die Modellierung nicht-isothermer PCM eine besondere Behandlung. Hierzu wurden bereits in Kap. 2.3.3 bzgl. des Standes der Wissenschaft und Technik für die PCM-Modellierung unterschiedliche Modellansätze gegenübergestellt und daraus resultierend die erweiterte Form der Enthalpy-Porositäts-Methode (EPM) ausgewählt.

Im Fall der EPM wird eine homogene Phasenbilanz betrachtet, in der die Feststoff- und Flüssigkeitsphase als eine gemeinsame pseudo-homogene Phase mit effektiven Stoffeigenschaften angesehen wird [101, 102, 120]. Das in der Namensgebung enthaltene Wort „Porosität“ ist als dimensionsloser Phasenanteil ϕ zu verstehen, der die jeweilige Feststoff- bzw. Flüssigkeitsphase im Gesamtsystem lokalisiert. Der Phasenanteil kann Werte zwischen Null und Eins annehmen, wobei im Feststoff dieser Wert stets Null und in der Flüssigkeit Eins ist. Im Wertebereich dazwischen liegt die Mushy-Zone. Da es in nicht-isothermen Phasenübergängen keine definierte Übergangstemperatur gibt, sondern einen Übergangsbereich $\Delta T_f = T_f^{\max} - T_f^{\min}$ zwischen der minimalen Erstarrungstemperatur T_f^{\min} und der maximalen Schmelztemperatur T_f^{\max} , wird formal eine mittlere Phasenwechseltemperatur \bar{T}_f definiert:

$$\bar{T}_f = T_f^{\min} + \frac{\Delta T_f}{2} = T_f^{\max} - \frac{\Delta T_f}{2}. \quad (3.150)$$

Der Phasenanteil ist dabei von der Temperatur abhängig, wodurch sich die folgende Fallunterscheidung ergibt:

$$\phi = \begin{cases} 0 & \text{für } T < \left(\bar{T}_f - \frac{\Delta T_f}{2}\right), \\ 0 < \phi < 1 & \text{für } \left(\bar{T}_f - \frac{\Delta T_f}{2}\right) < T < \left(\bar{T}_f + \frac{\Delta T_f}{2}\right), \\ 1 & \text{für } T > \left(\bar{T}_f + \frac{\Delta T_f}{2}\right). \end{cases} \quad (3.151)$$

Um das Zweiphasengebiet numerisch korrekt abzubilden, ist es erforderlich, den Phasenanteil als stetig differenzierbare Funktion zu formulieren. Experimentell sowie mathematisch lässt sich kein exakter Verlauf der Mushy-Zone erschließen. Dieser kann dennoch anhand einer stetig differenzierbaren Funktion approximiert werden. Eine besonders gute numerische Stabilität ermöglicht hierfür der Verlauf eines Tangens Hyperbolicus, der sich wie folgt schreiben lässt [225, 226]:

$$\phi(T) = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(\frac{C_f (T - \bar{T}_f)}{\Delta T_f} \right) + 1 \right] \quad (3.152)$$

Hierzu empfiehlt *Schroeder* [226] für unterschiedliche Latentwärmespeicher ein Steigungsfaktor von $C_f = 5$. Mit Kenntnis des Phasenanteils kann der Phasenübergang über die EPM mathematisch

³¹ Engl.: Differential Scanning Calorimetry

abgebildet werden. Die hierfür relevanten Grundlagen werden nachstehend mit Fokus auf die Energetik und Dynamik im PCM vorgestellt.

3.5.2 Energetik des Phasenwechsels im PCM

Die Bewertung der Effizienz einer thermischen Adsorberoptimierung mit PCM erfordert die Abbildung energetischer Wirkungsmechanismen im PCM, die sich durch Lösung der dazugehörigen Energiebilanz erschließen lassen. Dazu zählen die zu- oder abgeführte Wärmemenge während des latenten Phasenübergangs sowie die im PCM transportierten Enthalpie- und Wärmeströme durch eine konvektive Bewegung der Schmelze und der Wärmeleitung. Anders als bei der quasi-heterogenen Festbettmodellierung aus Kap. 3.4.4, in der die Partikel- und Bulk-Fluidphase hinsichtlich der Masse heterogen und die Energiebilanz homogen bilanziert werden, ist im Vergleich dazu in der EPM das PCM als eine pseudo-homogene Phase anzusehen. In dieser Betrachtungsweise heben sich alle Austauschströme auf. Zwar können die einzelnen Phasen ineinander umwandelt werden, jedoch bleibt die dabei ausgetauschte Masse und Energie innerhalb der pseudo-homogenen Gesamtphase des Latentwärmespeichers erhalten. Für diese Modellierungsweise spielt der Phasenanteil eine entscheidende Rolle und ist im Gegensatz zu der Porosität des Festbettes im vorliegenden Fall temperaturabhängig. Dadurch ergeben sich in der Energiebilanz des PCM zusätzlich vom Phasenanteil abhängige Akkumulations- und Transportterme, die energetische Quellterme der Phasenumwandlung widerspiegeln. Für die Berechnung des Energietransportes wird gemäß der EPM die Temperatur der flüssigen und festen Phase als identisch angenommen. Dadurch ergibt sich eine Energiebilanz der gesamten PCM-Phase mit effektiven und vom Phasenanteil abhängigen Stoffparametern sowie Transportkoeffizienten. Die hierzu erforderlichen Modelltheorien werden in den folgenden Teilabschnitten vorgestellt. Diese Modellansätze und die dazugehörigen Modellparameter fungieren als Basis zur Aufstellung der Energiebilanz im PCM³². Da allein in der flüssigen PCM-Phase ein Bewegung stattfinden kann und die feste PCM-Phase ortsfest sowie undurchlässig ist, werden im Folgenden alle Geschwindigkeiten im PCM stets auf die Flüssigphase bezogen und vereinfacht mit $u_{\xi}^{\text{LP}} = u_{\xi}$ geschrieben.

Effektive Wärmeakkumulation im PCM

In analoger Weise zur effektiven Wärmeakkumulation im Festbett aus Kap. 3.4.4 findet im PCM in beiden Phasen eine Wärmespeicherung statt. Diese ist an der Stelle vom Phasenanteil abhängig, mit dem anhand einer Phasenmittelung beide Anteile der Wärmeakkumulation berücksichtigt sind. Der akkumulierte Wärmestrom im PCM lässt sich proportional zu dem zeitlichen Temperaturgradienten nach

$$\dot{Q}_{\text{ak}}^{\text{PCM,eff}} = \frac{\partial Q_{\text{ak}}^{\text{PCM,eff}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (c_p^{V,\text{PCM,eff}} T) dV \quad (3.153)$$

zusammen mit der effektiven volumenspezifischen Wärmekapazität $c_p^{V,\text{PCM,eff}}(\phi)$ berechnen. Diese ergibt sich aus der Mittelwertbildung der Feststoff- und Flüssigkeitsphase zu

$$c_p^{V,\text{PCM,eff}}(\phi) = (1 - \phi) \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} + \phi \rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} = \phi (\rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}}) + \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}}. \quad (3.154)$$

³² Die detaillierte Herleitung der Energiebilanz im PCM erfolgt im Modellierungsteil der Arbeit in Kap. 5.4.4.

Da der Phasenanteil $\phi(T)$ eine Funktion der Temperatur darstellt (vgl. Gl. (3.152)), ist ebenfalls die effektive volumenspezifische Wärmekapazität temperaturabhängig. Hierdurch wird im Akkumulationswärmestrom neben der sensiblen Erwärmung des PCM (infolge eines Temperaturanstiegs) auch die Wärmespeicherung durch den latenten Phasenübergang berücksichtigt. Auf Grund dessen lässt sich $c_p^{V,PCM,eff}(\phi)$ nicht ohne Weiteres vor den Zeitgradienten ziehen. An der Stelle ist eine partielle Ableitung des Akkumulationsterms erforderlich [120, 132].

Effektiver Energietransport im PCM

Im PCM wird in jeder Raumrichtung ξ ein Energiestrom transportiert, der sich analog zu dem effektiven Energietransport im Festbett aus Kap. 3.4.4 anhand eines effektiven Enthalpiestroms sowie eines mitgeführten dispersiven Wärmestroms zusammensetzt. Der Energiestrom durch Wärmestrahlung kann infolge der geringen Temperaturunterschiede im PCM mit guter Näherung vernachlässigt werden. In dem Fall lässt sich der disperse Wärmestrom allein mit der Wärmeleitung beschreiben. Für die entsprechende Raumkoordinate folgt der transportierte Energiestrom zu

$$\dot{E}_\xi^{PCM,eff} = \dot{H}_\xi^{PCM,eff} + \dot{Q}_{Dis,\xi}^{PCM,eff}. \quad (3.155)$$

Ferner kann der Enthalpiestrom im PCM (analog zu Gl. (3.119)) über den transportierten Massenstrom und der dazugehörigen spezifischen Enthalpie in Form effektiver Größen mit

$$\dot{H}_\xi^{PCM,eff} = \underbrace{\dot{M}_\xi^{PCM,eff}}_{\rho^{PCM,eff} \dot{V}_\xi} h^{PCM,eff} = \rho^{PCM,eff} \underbrace{\dot{V}_\xi}_{A_\emptyset u_\xi} h^{PCM,eff} = A_\emptyset \rho^{PCM,eff} h^{PCM,eff} u_\xi \quad (3.156)$$

bestimmt werden. Das hier eingeführte Produkt aus effektiver Dichte und spezifischer Enthalpie der pseudo-homogenen PCM-Phase wird über eine Phasenmittelung des flüssigen und festen Zustandes berechnet:

$$\rho^{PCM,eff} h^{PCM,eff} = \rho^{SP} h^{SP} (1 - \phi) + \rho^{LP} h^{LP} \phi \quad (3.157)$$

Die Wärmeleitung schreibt sich entsprechend des *Fourier'schen* Gesetzes als Temperaturgradient für die jeweilige Raumrichtung (vgl. Gl. (3.121)) mit

$$\dot{Q}_{Dis,\xi}^{PCM,eff} = -A_\emptyset \lambda_\xi^{PCM,eff} \frac{\partial T}{\partial \xi}. \quad (3.158)$$

Anders als zwischen Gas- und Feststoffphasen in porösen Medien (vgl. Kap. 3.4.4) ist der Unterschied des anisotropen Wärmeleitungskoeffizienten zwischen der Flüssigkeits- und Feststoffphase im PCM, bedingt durch ihre weitgehend homogenen Stoffeigenschaften, vernachlässigbar [123, 125]. Infolgedessen wird der Wärmeleitungskoeffizient anstatt durch einen Tensor mit einem konstanten isotropen Wärmeleitungskoeffizienten für die radiale ($\xi = r$) und axiale ($\xi = z$) Koordinate nach

$$\lambda^{PCM,eff} = \lambda_r^{PCM,eff} = \lambda_z^{PCM,eff} \quad (3.159)$$

angesetzt. Auf der anderen Seite lässt sich für die pseudo-homogene PCM-Phase der effektive Wärmeleitungskoeffizient ähnlich der effektiven volumenspezifischen Wärmekapazität über eine Phasenmittelung bestimmen:

$$\lambda^{PCM,eff}(\phi) = \lambda^{SP} (1 - \phi) + \lambda^{LP} \phi \quad (3.160)$$

3.5.3 Dynamik des Phasenwechsels im PCM

Die Abbildung der Strömungsdynamik in Latentwärmespeichern erfolgt mit dem Modellansatz der EPM durch Lösung einer transienten inkompressiblen *Navier-Stokes*-Gleichung [101, 102, 120]. In dieser Methode sind beide Phasen zu einer gemeinsamen pseudo-homogenen Phase zusammengefasst, sodass hinsichtlich des Strömungsverhaltens zusätzliche mathematisch-physikalische Annahmen zu treffen sind. Dazu zählt die Berücksichtigung der Auftriebskraft, die als Triebkraft der natürlichen Konvektion in der Schmelze dient sowie einer volumetrischen Inhibitionskraft für das Unterbinden der Bewegung im Feststoff. Nachfolgend wird auf die genannten Phänomene eingegangen, die in einer klassischen Impulsgleichung für PCM zusätzlich zu berücksichtigen sind.

Natürliche Konvektion im flüssigen PCM

Die Annahme einer inkompressiblen Strömung setzt in theoretischer Hinsicht voraus, dass keine bzw. vernachlässigbare Dichteänderungen in beiden Zuständen des Latentwärmespeichers vorliegen. Auf der anderen Seite führt ein Temperaturgradient durch eine ungleichmäßige Erwärmung des PCM zu lokalen Dichteunterschieden, die wiederum eine natürliche Konvektion bewirken. Grundsätzlich ist hierzu eine kompressible *Navier-Stokes*-Gleichung zu lösen. Um in der EPM dennoch eine Auftriebskraft in der inkompressiblen Impulsbilanz zu berücksichtigen, wird die in der Strömungsmechanik standardisierte *Boussinesq*-Approximation angesetzt. Dabei entspricht die *Boussinesq*-Gleichung einer thermischen EOS für Flüssigkeiten und gibt ausgehend von einem Referenzzustand (Index: „ref“) die Dichteänderung in linearer Abhängigkeit zu der Temperatur in Form von

$$\rho^{\text{LP}}(T) = \rho^{\text{LP,ref}} \left[1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}}) \right] \quad (3.161)$$

an [218]. Mit β_V^{PCM} wird der thermische Volumenexpansionskoeffizient des PCM eingeführt. Ein exakter Wert für die Referenzdichte und Referenztemperatur setzt die exakte Lösung der Erhaltungsgleichungen für kompressible Fluide voraus. Dennoch können diese Parameter näherungsweise und damit passend zu den restlichen Stoffdaten mit Hilfe von Mittelwerten approximiert werden [227]. Für den Phasenwechsel im PCM wird vorzugsweise die mittlere Phasenübergangstemperatur \bar{T}_f nach Gl. (3.150) und die daraus resultierende Dichte verwendet.

Die *Boussinesq*-Approximation stellt eine mathematische Näherung für eine durch Auftriebskräfte dominierte Strömung dar, die infolge einer thermischen Volumenexpansion der Flüssigkeit hervorgerufen wird. Dieser Ansatz setzt – mit Ausnahme der Dichte – konstante Stoffwerte für die Auftriebskraft voraus und ist gerechtfertigt, vorausgesetzt die Bedingung

$$(\rho^{\text{LP}} - \rho^{\text{LP,ref}}) \ll \rho^{\text{LP,ref}} \quad (3.162)$$

wird eingehalten. Hierbei sind die Dichteunterschiede in der Flüssigkeit deutlich geringer als die Referenzdichte [218, 227]. Auf Grund dessen ist die Näherung nach *Boussinesq* nicht unbegründet, vielmehr stellt diese einen Grenzfall kompressibler Strömungen dar, die insgesamt ein inkompressibles Verhalten zeigen und durch geringe Temperaturunterschiede kleine Dichteänderungen und demnach eine natürliche Konvektionsströmung initiieren. Die gesuchte volumetrische Auftriebskraft $f_{\text{Bo},\xi}^V$ ergibt sich per Definition als Produkt der Flüssigkeitsdichte nach Gl. (3.161) mit der örtlichen

Gravitation g_ξ nach

$$f_{\text{Bo},\xi}^{V,\text{LP}} = \rho^{\text{LP}} g_\xi = \rho^{\text{LP,ref}} \left[1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}}) \right] g_\xi. \quad (3.163)$$

Die Gravitationskraft wirkt dabei allein in der vertikalen Koordinate ($\xi = z$).

Inhibition der Bewegung im festen PCM

Anders als in der flüssigen Schmelze findet im Feststoff des PCM keine makroskopische Bewegung statt. Im mathematischen Sinne entfällt hierbei die Impulsbilanz. Innerhalb der Mushy-Zone sind jedoch feste und flüssige Zustände koexistent, sodass an der Stelle eine gewisse Bewegung vorliegt. Der glatte Übergang vom festen zum flüssigen PCM wird durch den temperaturabhängigen Phasenanteil bestimmt – vgl. Gl. (3.152). Um diese Strömungsmechanismen in dem pseudo-homogenen Modellansatz der EPM zu berücksichtigen, ist in der Impulsbilanz ein zusätzlicher Quellterm einzuführen. Die Änderung der Bewegung beim Phasenübergang zwischen einem unbewegten Feststoff und einer bewegten Flüssigkeit ähnelt physikalisch dem *Darcy*-Gesetz [117], das in Form einer volumenbezogenen Grenzflächenkraft einen Bewegungswiderstand bzw. einen Druckverlust nachbildet – vgl. dazu Kap. 3.4.5. Per Definition lautet der *Darcy*-Ansatz [218] bekanntermaßen für Fluide in der Koordinate ξ :

$$\frac{\partial p}{\partial \xi} = - \underbrace{\frac{\eta^{\text{LP}}}{\kappa^{\text{PCM}}} u_\xi^{\text{eff}}}_{f_{\text{In},\xi}^{V,\text{LP}}} \quad (3.164)$$

Die darin enthaltene Permeabilität κ^{PCM} ist ein Maß für die Durchlässigkeit des Mediums. Nimmt in der Mushy-Zone der Phasenanteil zu, so erhöht sich die Beweglichkeit der Masse und folglich die Permeabilität. Hingegen geht die Permeabilität im Feststoff gegen Null. Hierdurch wird die Grenzflächenkraft $f_{\text{In},\xi}^{V,\text{LP}}$ gegenüber den restlichen Strömungsmechanismen derart dominant, dass die Geschwindigkeit ebenfalls zu Null wird. Darin enthalten ist die richtungsabhängige effektive Geschwindigkeit $u_\xi^{\text{eff}} = f(\phi, u_\xi)$, die eine Funktion der Porosität bzw. des Phasenanteils sowie der Massenschwerpunktsgeschwindigkeit darstellt. Diese Abhängigkeit bewirkt, dass die Geschwindigkeit für die Feststoffphase innerhalb der Impulsbilanz zu Null wird. Um ein derartiges Verhalten für den Phasenübergang im PCM berücksichtigen zu können, lässt sich eine volumenspezifische „Inhibitionskraft“ $f_{\text{In},\xi}^{V,\text{LP}}$ verwenden, die das Verhalten des *Darcy*-Gesetzes widerspiegelt:

$$f_{\text{In},\xi}^{V,\text{LP}} = -A_{\text{In}}(\phi) u_\xi \quad (3.165)$$

Aus einem Koeffizientenvergleich mit Gl. (3.164) resultiert, dass der Inhibitionsterm A_{In} [N m^{-4}] dem Verhältnis aus dynamischer Viskosität und Permeabilität entspricht. Dieser wird in der entsprechenden Fachliteratur oftmals auch als „Bremsterm“ bezeichnet. Um das genannte Strömungsverhalten für die pseudo-homogene Phase abbilden zu können, bietet sich dazu besonders die *Carman-Kozeny*-Beziehung [219] an. Durch Verwendung des Phasenanteils anstelle der Porosität kann für die volumetrische Grenzflächenkraft zur Reduzierung der Geschwindigkeit beim Erstarren der Inhibitionsterm mit

$$A_{\text{In}}(\phi) = C_{\text{In}} \frac{(1 - \phi)^2}{|\phi|^3 + b_{\text{In}}} \quad (3.166)$$

verwendet werden [100, 101]. Im Fall eines aufgeschmolzenen PCM ergibt sich der Inhibitionsterm zu $A_{\text{In}}(\phi = 1) = 0 \text{ N m}^{-4}$. Im festen Zustand wird der Maximalwert erreicht und es folgt $A_{\text{In}}(\phi = 0) = C_{\text{In}}/b_{\text{In}} [\text{N m}^{-4}]$. Dazwischen liegt in der Mushy-Zone ein geglätteter Übergangszustand vor. Für gewöhnlich liegt die dynamische Viskosität einer PCM-Schmelze η^{LP} in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ und die Permeabilität κ^{PCM} bei ca. $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. Entsprechend ergibt sich für den Inhibitionsterm eine Größenordnung von ungefähr $1 \cdot 10^8 \text{ N m}^{-4}$. Der dimensionslose Parameter b_{In} dient lediglich dazu nicht durch Null teilen zu müssen und wird dementsprechend sehr klein angesetzt, ca. mit $1 \cdot 10^{-3}$. Um eine korrekte Größenordnung des Inhibitionsterms zu wählen, muss folglich der Korrekturparameter C_{In} hoch sein. Ein typischer Wert liegt hierzu im Bereich von ca. $1 \cdot 10^8 \text{ N m}^{-3}$ [128, 131]. Genaue Werte können nur durch eine Regressionsanalyse mit experimentellen Daten ermittelt werden.

Abschließend sind mit diesem Kapitel alle relevanten Grundlagen und Modellansätze beschrieben, die eine Modellierung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements, bestehend aus der Entstehung von Kraftstoffdampf im Tank, dessen Nachbehandlung im Adsorber sowie der thermischen Optimierung der Sorptionsprozesse mit Hilfe eines Latentwärmespeichers ermöglichen. Ferner bilden die erläuterten Rahmenbedingungen in Form anwendungsrelevanter Prüfzyklen sowie des Tankentlüftungssystems das Modellgerüst im effektiven Kraftstoffdampfmanagement in PKW und dienen als Grundlage für die Erstellung hierzu geeigneter Simulationsstudien.

4

Stoffsystemcharakterisierung

Kerninhalt dieses Kapitels ist die Auswahl und Bewertung geeigneter Stoffsysteme für die Entwicklung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements. Insgesamt sind hierzu drei verschiedene Stoffsysteme zu betrachten. Zunächst ist für eine realitätsnahe Abbildung der Kraftstoffdampfproduktion im Tank ein dazu angemessenes Kraftstoffsystem zu erstellen. Auf dieser Basis erfolgt die Definition eines Ersatzkraftstoffmodells, das den realen Kraftstoffdampf zufriedenstellend wiedergibt und als Adsorptiv für die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber eingesetzt werden kann. Die maximale Beladungs- und Regenerationsfähigkeit des Adsorbers ist maßgeblich von der Auswahl des chemischen Sorptionsspeichers und damit des Adsorbens limitiert. Entsprechend wird im weiteren Schritt die Auswahl eines passenden Adsorbens getroffen. Das dritte zu bestimmende Stoffsystem umfasst geeignete Latentwärmespeicher für die thermische Adsorberoptimierung. Hierbei wird die Effizienzsteigerung im Sorptionsverhalten direkt von der Art und Ausführung des PCM begrenzt.

4.1 Auswahl von Modellkraftstoffen

Entscheidend für die Berechnung der Kraftstoffverdampfung im Tank ist die Kenntnis über die Zusammensetzung sowie die thermodynamischen Eigenschaften des Kraftstoffgemisches. Diese Informationen bilden den Ausgangspunkt für eine Berechnung des VLE, das wiederum die Grundlage für die mathematische Abbildung der Verdampfungsprozesse darstellt. Mit Kenntnis der Kraftstoffdampfungszusammensetzung wird im Anschluss ein vereinfachtes Ersatzkraftstoffmodell zur Repräsentation des Adsorptivs für die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber definiert.

4.1.1 Charakterisierung von Prüfkraftstoffen

Ottomotorische Kraftstoffe setzen sich aus einer Vielzahl kohlenwasserstoffhaltiger Komponenten zusammen. In Summe bestehen diese Gemische aus über 200 Spezies [228, 229]. Dabei spielt die chemische Zusammensetzung der Mischung eine entscheidende Rolle für das thermodynamische Verhalten des Kraftstoffes. Auf diese Weise können, je nach technischen und marktspezifischen Anforderungen, bestimmte Kraftstoffe synthetisch zusammengestellt werden.

Auf Basis der gesetzlichen Emissionsregulierungen aus Kap. 3.1 wird bzgl. der Repräsentation des amerikanischen Prüfzyklus nach der CARB-Gesetzgebung ein vergleichsweise leichtsiedender Kraftstoff mit einem Dampfdruck bzw. RVP von unter 50 kPa eingesetzt. Hingegen wird als EU-Prüfkraftstoff des UN/ECE-Reglements ein höher siedender Kraftstoff mit einem RVP von ≥ 56 kPa gewählt [143]. Beide Kraftstoffsorten sind in der jeweiligen Legislatur hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie auch den thermodynamischen Eigenschaften festgelegt. So sieht die CARB-Regulierung angesichts der Erfüllung aktueller Emissionsgrenzwerte in der LEV II-Verordnung einen sog. CARB-Phase-2-Prüfkraftstoff vor. In naher Zukunft werden die darin beschriebenen Grenzwerte durch die Einführung der LEV III-Verordnung verschärft und ein neuer CARB-Phase-3-Prüfkraftstoff verwendet [145]. Auf der anderen Seite sind für die UN/ECE-Gesetzgebung Super- und Super-Plus-Kraftstoffe vorgesehen. Diese Kraftstoffarten variieren hinsichtlich ihres Dampfdruckes, sodass zwischen Sommer- und Winterkraftstoffen zu unterscheiden ist [143, 228]. Der Wintervariante werden im Vergleich zur Sommerware Leichtsieder wie n-Butan additiv beigemischt, um dem erschwerten Kaltstartverhalten des VM bei niedrigen Umgebungstemperaturen entgegenzuwirken. Mit Bezug auf das effektive Kraftstoffdampfmanagementmodell werden zwei experimentell ermittelte Testkraftstoffe eingesetzt: der CA-TK für die Repräsentation der CARB-Prüfkraftstoffe (CA-PK) und der EU-TK, welcher Prüfkraftstoffe der UN/ECE-Vorgaben (EU-PK) nachbildet. In Tab 4.1 sind die dazugehörigen Eigenschaften und Kenngrößen der einzelnen Prüfkraftstoffe aufgelistet. Auf Grund ähnlicher Anforderungen und Grenzwerte werden an dieser Stelle die gesetzlichen Prüfkraftstoffe innerhalb der einzelnen Gesetzgebungen zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Charakteristische Eigenschaften von Prüfkraftstoffen für die SHED-Tests nach CARB (CA-PK) [143, 145] und UN/ECE (EU-PK) [141, 143] sowie von Kraftstoffproben CA-TK und EU-TK zur Repräsentation der Kraftstoffdampfproduktion der einzelnen SHED-Tests. An Stellen, die mit „–“ gekennzeichnet sind, liegen keine Gesetzesvorgaben vor.

Eigenschaft	Prüfmethode	CA-PK ¹	EU-PK ²	CA-TK	EU-TK
ROZ ³ [–]	EN ISO 5164	91,0	95,0 – 98,0	91,0	98,0
Dichte bei 15 °C [kg m ⁻³]	EN ISO 3675	–	743,0 – 756,0	755,8	754,6
RVP [kPa]	ATSM D323	(44,8 – 48,26) ⁴	56,0 – 95,0	44,85	56,02
Olefine-Molanteil [%]	EN 14517	4,0 – 6,0	3,0 – 13,0	5,7	8,0
Aromate-Molanteil [%]	EN 14517				
▶ Gesamt		22,0 – 25,0	29,0 – 35,0	26,8	31,9
▶ Benzol		0,6 – 1	< 1	0,87	0,82
Oxygenate-Molanteil [%]	EN 1601				
▶ Gesamt		–	–	10,52	13,56
▶ Ethanol		(9,75 – 10,25) ⁵	< 5	0,0	0,4
▶ ETBE		–	< 15	0,34	13,16
▶ MTBE		(10,8 – 11,2) ⁶	< 15	10,18	0,0
Paraffine-Molanteil [%]	EN 1601	–	–	55,8	43,6
Rest-Molanteil [%]	–	–	–	6,88	10,94

¹ Zu CA-PK zählen der CARB-Phase-2- und CARB-Phase-3-Prüfkraftstoff.

² Zu EU-PK zählen der EU-Super- und EU-Super-Plus-Prüfkraftstoff.

³ Oktanzahl (engl.: Research Octane Number (RON))

⁴ Dieser Bereich gilt für CARB-Phase-2-Prüfkraftstoffe. Bei CARB-Phase-3-Prüfkraftstoffen wird ein Bereich von (46,19 – 49,64) angesetzt.

⁵ Gilt nur für CARB-Phase-3-Prüfkraftstoffe.

⁶ Gilt nur für CARB-Phase-2-Prüfkraftstoffe, bzgl. der CARB-Phase-2-Prüfkraftstoffe gilt ein verschärfter MTBE-Gehalt von $\leq 0,5$ %.

Für eine Verbesserung der Klopfestigkeit, damit einer Erhöhung der Oktanzahl (ROZ), ist in heutigen Kraftstoffen ein hoher Anteil (bis zu 15 %) leichtflüchtiger Ether wie MTBE und ETBE beigemischt. Zukünftig werden Ether durch andere oxidische Verbindungen ersetzt, so wird z. B. in der LEV III-Verordnung der MTBE-Gehalt des CARB-Phase-3-Prüfkraftstoffes im Vergleich zu dem CARB-Phase-2-Prüfkraftstoff vollständig durch Ethanol ersetzt [145]. Wie eingangs beschrieben, sind CARB-Prüfkraftstoffe leichter siedend als EU-Kraftstoffe. Dies lässt sich bevorzugt am RVP ablesen, der für den CA-PK mit maximal 49,64 kPa niedriger angesetzt ist als im EU-PK mit 56,0 – 95,0 kPa. Die Zusammensetzung dieser Kraftstoffe wird je nach Spezies unterschiedlich restriktiv reguliert. Die Hauptbestandteile aller gelisteten Kraftstoffe sind reine Kohlenwasserstoffverbindungen in Form von Paraffinen. Daneben stellen aromatische Verbindungen den zweithöchsten Anteil dar, wobei dieser im EU-PK generell höher ausfällt. Das Aromat Benzol gilt als besonders umwelt- und gesundheitsschädlich und wird dementsprechend mit unter 1 % sehr stark begrenzt. Olefine sowie Oxygenate treten in der Kraftstoffmischung üblicherweise mit einem Gehalt von unter 15 % auf. Wie in Tab. 4.1 gezeigt, erfüllen die ermittelten Testkraftstoffe CA-TK und EU-TK die geforderten Grenzwerte der gesetzlichen Prüfkraftstoffe und können daher in dieser Arbeit für die Repräsentation der Kraftstoffdampfproduktion während der SHED-Tests eingesetzt werden.

4.1.2 Modellkraftstoffe zur Kraftstoffverdampfung

In Hinblick auf die Bestimmung der Kraftstoffverdampfung im Tank wird ein Modellkraftstoffsystem erarbeitet, das mit hinreichender Genauigkeit die reale Kraftstoffdampfgeneration im Modell wiedergibt. Die experimentelle Auswertung der Kraftstoffeigenschaften für die Testkraftstoffe CA-TK und EU-TK (vgl. Tab. 4.1) ist in diesem Zusammenhang anhand einer Gaschromatografie (GC) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) nach der Norm ASTM D6730 durchgeführt worden. Da jede einzelne Komponente individuelle chemisch-physikalische Eigenschaften besitzt und aus Kohlenwasserstoffen besteht, können diese Substanzen während der Gaschromatografie oxidiert und anschließend durch eine Ionisierung eindeutig identifiziert werden. Die GC-FID liefert als Ergebnis nicht nur die Art der Spezies, sondern auch deren Zusammensetzung im Gemisch. Als Ausgangspunkt der Kraftstoffanalyse werden stets flüssige Kraftstoffproben bei 18 °C entnommen. Die Ergebnisse der Kraftstoffanalyse sind im Anhang D in Tab. D.1 in Form einer Flüssigkeitszusammensetzung der einzelnen Kraftstoffe abgelegt. Hierbei ist anzumerken, dass nicht alle Spezies der analysierten Kraftstoffe eindeutig zuzuordnen oder die dazu erforderlichen thermodynamischen Reinstoffdaten in der Literatur verfügbar sind. Infolgedessen werden für die Berechnung der Kraftstoffdampfproduktion im Tank ausschließlich Komponenten, die einen Gewichtsanteil von mindestens 0,2 % aufweisen, erfasst. Für diese Spezies sind aus thermodynamischen Literaturdatenbanken [153, 230] alle erforderlichen Daten für die Bestimmung des VLE verfügbar. Bezüglich der Übersicht sind in den Diagrammen 4.1 a) und 4.1 b) ausschließlich die zehn am häufigsten auftretenden Komponenten der Kraftstoffproben CA-TK und EU-TK gezeigt.

Insgesamt decken die zehn Hauptkomponenten im CA-TK 65,44 % des Gesamtgemisches ab. Die Varianz in der Kraftstoffzusammensetzung des EU-TK fällt deutlich höher aus, sodass die darin vertretenen zehn Hauptkomponenten mit 53,81 % im Vergleich zu dem CA-TK einen geringeren Anteil des Gesamtgemisches wiedergeben. Beide Kraftstoffe weisen vorwiegend Leichtsieder wie 2-Methylbutan, Schwersieder wie 2,2,4-Trimethylpentan oder Toluol sowie Mittelsieder wie MTBE oder ETBE auf. Infolge des vergleichsweise höheren Dampfdruckes des EU-TK fallen darin die leichtflüchtigen Komponenten wie n-Butan höher aus.

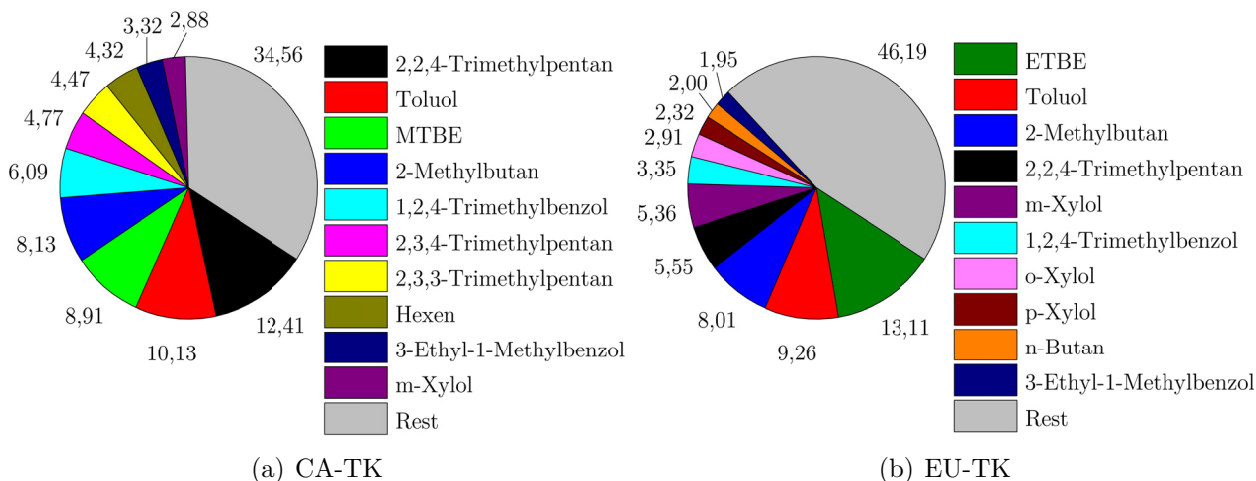


Abbildung 4.1: Prozentuale Aufteilung der zehn Hauptkomponenten der flüssigen Testkraftstoffe in Form ihres Massenanteils für die Kraftstoffsorten a) CA-TK und b) EU-TK.

Für den CA-TK lassen sich mit 36 von 268 Komponenten bereits 91,7 % der gesamten Mischung erschließen. Im EU-TK werden hingegen mit 61 von 285 Spezies 90,74 % der Gesamtzusammensetzung wiedergegeben. Der Einfluss der Restbestandteile ist bezogen auf die Kraftstoffverdampfung gering. An der Stelle handelt es sich vorwiegend um schwerflüchtige Stoffe, die in den zu untersuchenden Temperaturbereichen lediglich einen vernachlässigbaren Anteil für die Kraftstoffverdampfung beitragen. Die hier vorgestellte Anzahl an Kraftstoffkomponenten übersteigt die bisherigen Literaturwerte für die Berechnung der Kraftstoffverdampfung wie z. B. nach *Reddy* [66] (37 Komponenten) oder *Geurtz* [228] (24 Komponenten). Letztlich ist der Genauigkeitsverlust in der Abbildung realer CARB- und UN/ECE-Kraftstoffe durch die vorgestellten Modellkraftstoffe auf ein geringes Maß reduziert. In der vorliegenden Arbeit wird für die Berechnung der Kraftstoffverdampfung im Tank eine thermodynamische Stoffdatenbank aus insgesamt 114 Kraftstoffkomponenten erstellt, die es ermöglicht je nach Kraftstoffsorte ca. 90 – 99,9 % eines realen Kraftstoffes abzubilden. Diese ist im Anhang D in Tab. D.2 hinterlegt. Am Beispiel des EU-TK ist in Abb. 4.2 in Form der Flüssigkeitsanteile einzelner Kraftstoffkomponenten gezeigt, in wie weit die Gesamtanzahl an Kraftstoffkomponenten mit der thermodynamischen Stoffdatenbank abgedeckt werden kann.

Die Gesamtanzahl an Komponenten nimmt mit abnehmendem Gewichtsanteil nichtlinear zu. Auf diese Weise ist es unter anderem möglich mit 62 Spezies der thermodynamischen Stoffdatenbank, die mit $\geq 0,2\%$ im Kraftstoff vorkommen, bereits 90,74 % des Gesamtkraftstoffes zu repräsentieren. Für Komponenten, die einen Gewichtsanteil von $\leq 0,1\%$ aufweisen, nimmt die Verfügbarkeit an thermodynamischen Stoffdaten signifikant ab. Vergleicht man jedoch die Gesamtanzahl an Spezies zwischen 0,1–0,01 % aus dem Experiment, so ist eine Zunahme von 131 Komponenten festzustellen. Dies entspricht lediglich einer Zunahme des Gesamtkraftstoffanteils von 4,62 %. Daraus lässt sich schließen, dass ein Kraftstoffgemisch im Kern aus sehr vielen niedrig konzentrierten Komponenten besteht und einigen wenigen Hauptkomponenten. Die erstellte thermodynamische Stoffdatenbank kann reale Kraftstoffmischungen für Komponenten ab 0,2 % sehr gut abbilden.

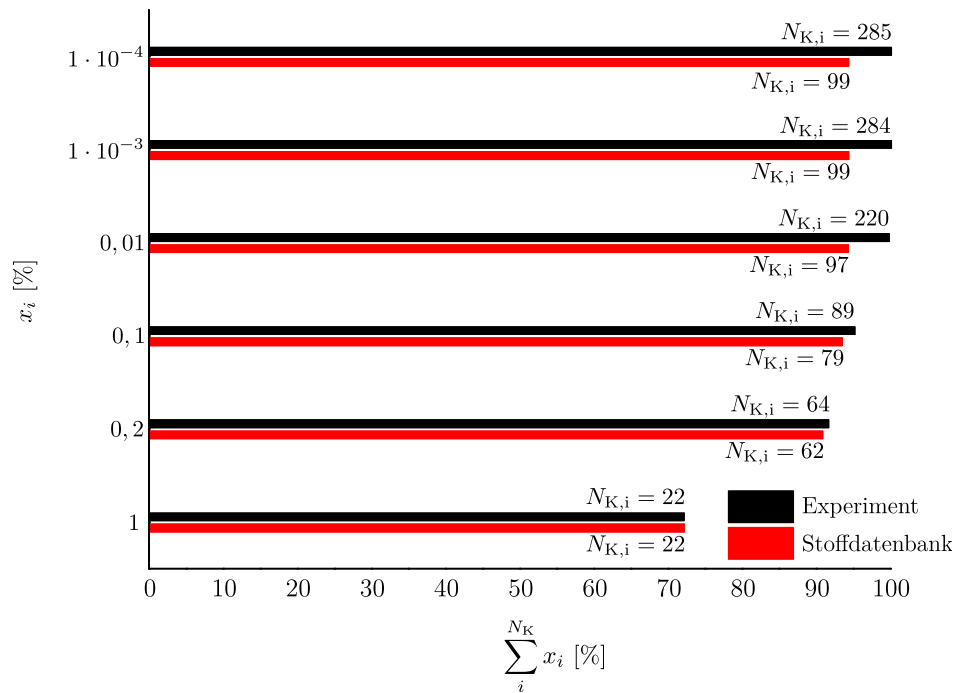


Abbildung 4.2: Vergleich der prozentualen Verteilung der Flüssigkeitsmassenanteile x_i [%] an Kraftstoffkomponenten des Testkraftstoffes EU-TK über der dazugehörigen Gesamtzusammensetzung zwischen experimentell ermittelten Spezies i und denen aus der thermodynamischen Stoffdatenbank – vgl. Anhang D in Tab. D.2. Dabei entspricht $N_{K,i}$ [–] der betrachtenden Anzahl an Kraftstoffkomponenten und N_K der dazugehörigen Gesamtanzahl.

4.1.3 Modellkraftstoffe zur Kraftstoffdampfnachbehandlung

Aus der Kraftstoffanalyse des vorherigen Abschnittes 4.1.2 geht hervor, dass bereits mit einer geringen Anzahl an Kraftstoffkomponenten ein Realkraftstoffsystem mit erforderlicher Genauigkeit abgebildet werden kann. In Bezug auf die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber ist primär die Zusammensetzung der Dampfphase entscheidend. Diese stellt den zugeführten Kraftstoffdampf aus dem Tank in den Adsorber dar. Durch die hohe Varianz in der Verdampfungsneigung der einzelnen Kraftstoffkomponenten ist, je nach Temperatur, die Zusammensetzung in der Dampf- gegenüber der Flüssigkeitsphase stark unterschiedlich. In benzinhaltigen Kraftstoffen ist der Anteil an Leicht siedern wie 2-Methylbutan oder n-Butan in der Dampfphase sehr hoch. Für den Erhalt einer konstanten Stoffmenge im Phasengleichgewicht (thermodynamische Schließbedingung) verdampft dennoch eine bestimmte Menge an Mittel- und Schwersiedern. Jedoch ist deren Anteil wie z. B. an Toluol in dem zu betrachtenden Temperaturbereich der anwendungsrelevanten SHED-Tests (vgl. Kap. 3.1.2) sehr gering. In der Gasphase steigt mit abnehmender Temperatur, bedingt durch die zunehmende Menge der Mittel- und Schwersieder, die Konzentration der Leichtsieder an. In der Publikation von Geurtz [228] wird, basierend auf einer umfassenden Kraftstoffanalyse für Prüfkraftstoffe der UN/ECE-Gesetzgebung (Super-Plus-98), die Zusammensetzung der Gasphase bei Raumtemperatur evaluiert. Daraus resultiert, dass die Dampfphase der Prüfkraftstoffe vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen mit einer C_4 -Gruppe besteht. Im Detail setzt sich dabei die Dampfphase je nach Sommer- und Winterware hauptsächlich aus n-Butan (21 – 49 %) und 2-Methylbutan (14 – 45 %) zusammen. Ähnliche Ergebnisse aus Kraftstoffanalysen werden in den Arbeiten von Furey & Nagel [229] und Duffy *et al.* [231] für weitere Kraftstoffsorten bestätigt. Der Leichtsieder n-Butan ist chemisch ähnlich zu 2-Methylbutan, wodurch ebenfalls die thermodynamischen

Eigenschaften sowie das Sorptionsverhalten vergleichbar sind. Mit n-Butan als Modellkraftstoffdampf lässt sich folglich der Hauptanteil einer realen Dampfphase für die meisten UN/ECE- und CARB-Prüfkraftstoffe abbilden. Auf Grund dessen wird in entsprechenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, für die Ermittlung der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber vorwiegend n-Butan als Referenzkraftstoffdampf eingesetzt – vgl. Kap. 2.3.2. Zudem hat sich in der Automobilindustrie n-Butan hinsichtlich der Auslegung und Typisierung von PKW-Adsorbern als repräsentativer Kraftstoffdampf durchgesetzt [6, 7, 144]. Für die vorliegende Arbeit ist es deshalb gerechtfertigt, n-Butan als Adsorptiv hinsichtlich der Modellierung einer Kraftstoffdampfnachbehandlung in PKW-Adsorbern zu verwenden. Da der Tank ein offenes System darstellt, liegt neben n-Butan ein bestimmtes Maß an Inertgas (Luft bzw. Stickstoff) vor. Der Modellkraftstoffdampf wird folglich aus n-Butan als Adsorptiv und Stickstoff als Inertgas gebildet. Die in dem Zusammenhang für die Adsorbermodellierung relevanten Stoffdaten sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Stoffdaten des Modellkraftstoffsystems für die Berechnung der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber gemäß Kap. 3, bestehend aus n-Butan und Stickstoff. Für Positionen, die mit „–“ gekennzeichnet sind, werden keine Stoffdaten bzgl. der Adsorbermodellierung gefordert.

Parameter	Wert		Einheit	Ref.
Stoffspezies	n-Butan	Stickstoff		
Stoffkonstanten:				
Molmasse \bar{M}_i	58,12	28,01	[kg kmol ⁻¹]	[153]
Kritischer Druck $p_{c,i}$	$38 \cdot 10^5$	$34 \cdot 10^5$	[Pa]	[153]
Kritische Temperatur $T_{c,i}$	425,10	126,30	[K]	[153]
Siedetemperatur $T_{s,i}$	272,59	–	[K]	[153]
Binärer Diffusionskoeffizient $D_{MD,i,j}$:			[m ² s ⁻¹]	Gl. (3.82)
$A_{MD,i}$	86,70	18,50	[–]	[153]
Molare Verdampfungsenthalpie $\Delta \tilde{H}_{V,i}$:			[J mol ⁻¹]	Gl. (3.55)
$A_{V,i}$	8,57874	–	[–]	[195]
$B_{V,i}$	0,368156	–	[–]	[195]
$C_{V,i}$	$-5,8685 \cdot 10^{-3}$	–	[–]	[195]
Dampfdruck $p_{s,i}$:			[Pa]	Gl. (3.28)
$A_{s,i}$	–6,9557	–	[–]	[153]
$B_{s,i}$	1,31408	–	[–]	[153]
$C_{s,i}$	–2,28094	–	[–]	[153]
$D_{s,i}$	–2,25568	–	[–]	[153]
Dynamische Viskosität η_i^F :			[Pa s]	Gl. (3.101)
$A_{DV,i}$	$2,6880 \cdot 10^{-7}$	$-1,020 \cdot 10^{-7}$	[–]	[153]
$B_{DV,i}$	$2,5130 \cdot 10^{-8}$	$7,4785 \cdot 10^{-8}$	[–]	[153]
$C_{DV,i}$	$-2,3260 \cdot 10^{-12}$	$-5,9037 \cdot 10^{-11}$	[–]	[153]
$D_{DV,i}$	0	$3,230 \cdot 10^{-14}$	[–]	[153]
$E_{DV,i}$	0	$-6,730 \cdot 10^{-18}$	[–]	[153]
Wärmeleitungskoeffizient λ_i^F :			[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Gl. (3.126)
$A_{Wl,i}$	$-9,950 \cdot 10^{-3}$	$-1,30 \cdot 10^{-4}$	[–]	[153]
$B_{Wl,i}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	[–]	[153]
$C_{Wl,i}$	$8,8710 \cdot 10^{-8}$	$-6,0650 \cdot 10^{-8}$	[–]	[153]
$D_{Wl,i}$	0	$3,3610 \cdot 10^{-11}$	[–]	[153]
$E_{Wl,i}$	0	$-7,10 \cdot 10^{-15}$	[–]	[153]
Spezifische Wärmekapazität $c_{p,i}^F$:			[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Gl. (3.117)
$A_{Wk,i}$	269,50	$1,0499 \cdot 10^3$	[–]	[153]
$B_{Wk,i}$	5,4960	–0,1580	[–]	[153]
$C_{Wk,i}$	$-1,9920 \cdot 10^{-3}$	$4,390 \cdot 10^{-4}$	[–]	[153]
$D_{Wk,i}$	$1,530 \cdot 10^{-7}$	$-1,660 \cdot 10^{-7}$	[–]	[153]
$E_{Wk,i}$	$2,7320 \cdot 10^{-6}$	$-1,60 \cdot 10^{-8}$	[–]	[153]

4.2 Auswahl eines Adsorbens

Aus der Vielzahl verfügbarer Adsorbentien sind für die Sorption von Kraftstoffdampf in technisch relevanten PKW-Adsorbentien primär hydrophobe Arten von Bedeutung. Begründen lässt sich diese Aussage damit, dass Kraftstoffe hauptsächlich aus unpolaren Kohlenwasserstoffen bestehen und folglich die Adsorptionsfähigkeit für hydrophobe Adsorbentien am höchsten ausfällt. Dementsprechend konzentriert sich die vorliegende Auswertung auf diesen Adsorbentstyp. Eine umfassende Beschreibung hydrophiler Adsorbentien kann aus [29, 30, 33] entnommen werden. Mit einer Bewertung hydrophober Adsorbentien resultiert als Ergebnis dieses Abschnittes ein passendes Adsorbens für die Adsorbentmodellierung.

4.2.1 Charakterisierung von Adsorbentien

Adsorbentien lassen sich hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften sowie Herstellungsverfahren klassifizieren. Unterteilt werden diese primär in zwei Hauptgruppen: Kohlenstoffadsorbentien und oxidische Adsorbentien. Beide Klassen werden je nach Morphologie oder Eigenschaft in zusätzliche Untergruppen aufgeteilt. In Abb. 4.3 ist hierfür eine Klassifizierung potenzieller Adsorbentien zur Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorbent gezeigt.

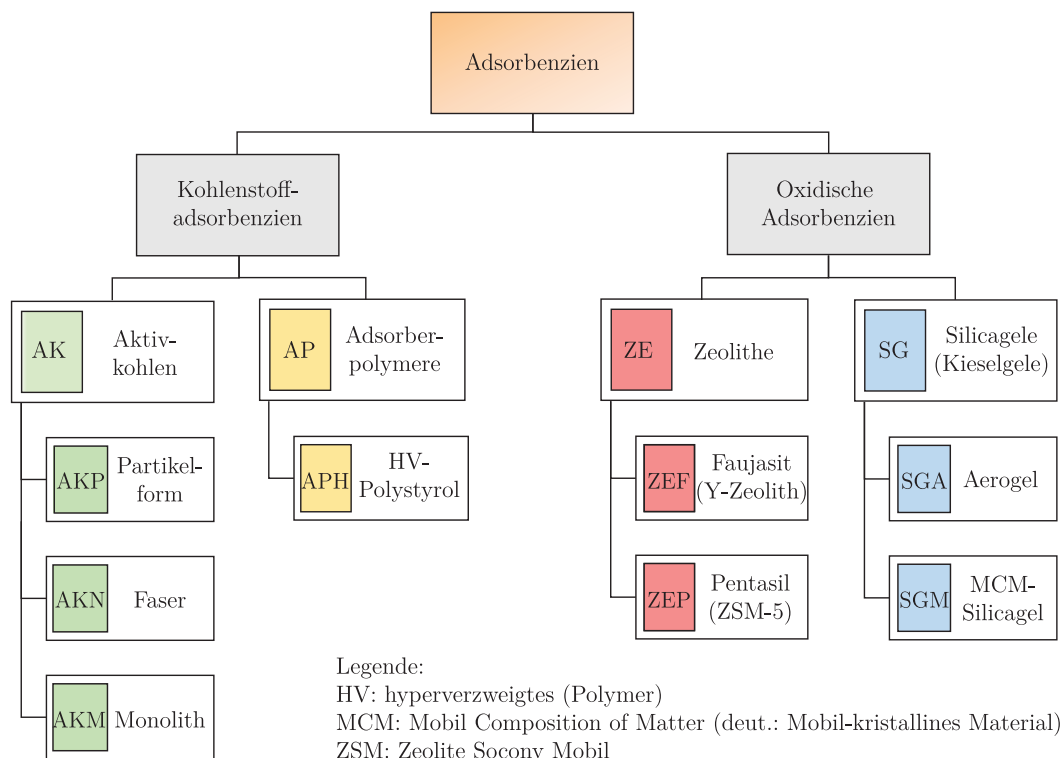


Abbildung 4.3: Klassifizierung potenzieller hydrophober Adsorbentien für die Kraftstoffdampfsorption.

Zu den drei umsatzstärksten Adsorbentien gehören Aktivkohlen (AK), Zeolithe (ZE) sowie Silicagel (SG) [29]. Je nach technischer Anforderung können verschiedene Formen und Struktureigenschaften der Adsorbentien ausgenutzt werden. Bedingt durch das Herstellungsverfahren, kann

für AK zwischen Partikelformen aus zylindrischen Pellets sowie kugelförmigen Granulaten (AKP) oder Faser- und Monolithkanalstrukturen (AKN und AKM) unterschieden werden. Im Gegensatz zu Aktivkohleadsorbenzien, die aus natürlich vorkommenden Grundsubstanzen wie Kohle oder Kokosnussschalen hergestellt werden, basieren Adsorberpolymere (AP) auf synthetisch hergestellten Kunststoffen. Alle in Abb. 4.3 gezeigten Materialien besitzen die Gemeinsamkeit einer porösen Struktur, weisen jedoch unterschiedliche Porenverteilungen auf. In Abb. 4.4 sind dazugehörig die Strukturen der jeweiligen Adsorbenzien gezeigt.

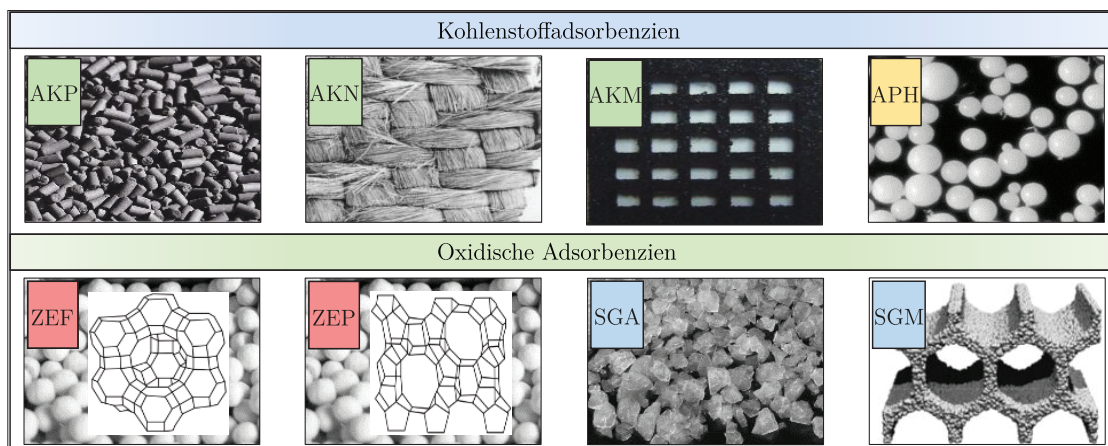


Abbildung 4.4: Morphologien potenzieller Adsorbenzien zur Kraftstoffdampfsorption. Selbst erstellte Abbildung mit einzelnen Strukturgrafiken aus verschiedenen Quellen: [29, 232–237]. Die Maßstäbe sind hierbei unterschiedlich.

Aktivkohlesorten beinhalten eine breite Porenverteilung, hingegen zeigen Zeolith-Arten definierte Porengrößen und werden deshalb auch als Molekularsiebe bezeichnet. Auf Grund ihrer definierten Porenweite sind ZE äußerst selektiv. SG weisen einerseits weite Porenstrukturen wie in Form eines Aerogels und andererseits auch sehr scharfe kristalline Strukturen in Ausführung von Mobil-Komposit-Materialien (MCM¹) auf. Die Auswahl geeigneter Adsorbenzien für die Kraftstoffdampfsorption erfordert eine Gegenüberstellung charakteristischer Vergleichsgrößen gemäß Kap. 3.4.1. In Tab. 4.3 ist hierfür eine Literaturrecherche der gezeigten Stoffarten zusammengefasst.

Aus dieser Gegenüberstellung resultiert, dass Aktivkohle-Arten die höchste BET-Oberfläche aufweisen. AKN besitzen eine BET-Oberfläche von über $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In AKP kann, je nach Form und Porosität, ebenfalls eine hohe Aktivoberfläche von bis zu $2180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erreicht werden. Dabei ist die dazugehörige Partikeldichte mit ca. 300 kg m^{-3} im Vergleich zu AKN von etwa 150 kg m^{-3} signifikant höher. Die Porosität ist für die meisten Adsorbenzien vergleichbar und beträgt im Schnitt 50 – 60 %. Eine Ausnahme bilden hierbei Aerogele (SGA), deren Porosität bei über 90 % liegt. Der Porendurchmesser befindet sich in AK vorwiegend im Mesoporenbereich. SG hingegen sind meistens makroporös. Lediglich ZE zeigen einen sehr geringen Porendurchmesser von 3 – 9 Å und entsprechend geringe spezifische Porenvolumen von 0,27 – 0,4 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Mesoporöse Silicagele (SGM) weisen im Vergleich auf Grund ihrer Molekularstruktur die höchsten Dichten von bis zu 1250 kg m^{-3} auf.

¹ Engl.: Mobil Composition of Matter

Tabelle 4.3: Zusammenfassung einer Literaturrecherche zum Vergleich charakteristischer Eigenschaften verschiedener Adsorbentien, die für eine Sorption von Kraftstoffdämpfen prinzipiell geeignet sind. Folgende Abkürzungen werden verwendet: AKP (Aktivkohle-Partikelform), AKN (Aktivkohle-Faser), AKM (Aktivkohle-Monolith), APH (Adsorberpolymer aus hypervernetztem Polystyrol), ZEP (Zeolith-Faujasit), ZEP (Zeolith-Pentasil), SGM (mesoporöses Silicagel) und SGA (Aerogel).

Kohlenstoffadsorbentien			
	AKP	AKN	AKM
Produkte:			
Hersteller	MeadWestvaco Co., NORIT	A. Kynol, Dalian Horton,	MAST Carbon, CarboTech
Produktbezeichnung	BAX 1100/1500, CNR 115	ACC-5092-20, HAT-1500	NOVOCARB, HC-2-S-1200
Referenz	[30, 82, 238, 239]	[196, 240-245]	[196, 246-250]
Stoffdaten:			
BET-Oberfläche σ_{BET} [m ² g ⁻¹]	900 – 2180	1350 – 2570	450 – 806
Partikeldichte ρ^{P} [kg m ⁻³]	275 – 355	135 – 185	370 – 450
Partikelporosität ε^{P} [%]	55 – 75	41 – 93	63 – 84
Spezifisches Porenvolumen v^{Po} [cm ³ g ⁻¹]	0,25 – 1,2	0,6 – 1,2	0,55 – 1,26
Porendurchmesser d^{Po} [Å]	3,6 – 78,9	7,4 – 20	17 – 41
Partikeldurchmesser d^{P} [mm]	1 – 4	(0,001 – 0,002) ¹	(0,5 – 1) ²
			0,5 – 0,85
Oxidische Adsorbentien			
	ZEP & ZEP	SGA	SGM
Produkte:			
Hersteller	HUT, Gegussa Co.	CABOT, ENOVA	Merck, Davisil
Produktbezeichnung	Z-3601, DAY	P200, MT1100	MG 7734/10181, DG 635
Referenz	[30, 239, 254]	[237, 255-258]	[30, 259-261]
Stoffdaten:			
BET-Oberfläche σ_{BET} [m ² g ⁻¹]	560 – 1100	600 – 800	480 – 965
Partikeldichte ρ^{P} [kg m ⁻³]	502 – 800	35 – 95	750 – 1250
Partikelporosität ε^{P} [%]	35 – 60	90 – 99	45 – 65
Spezifisches Porenvolumen v^{Po} [cm ³ g ⁻¹]	0,27 – 0,4	1,26 – 3,67	0,35 – 0,85
Porendurchmesser d^{Po} [Å]	3 – 9	48 – 200	30 – 100
Partikeldurchmesser d^{P} [mm]	1,5 – 5	0,01 – 4	0,063 – 0,5

¹ Da an der Stelle Fasern anstatt Partikelformen vorliegen, bezieht sich diese Größe auf den Faserdurchmesser.

² Diese Größe ist auf den Kanaldurchmesser eines Monoliths bezogen.

4.2.2 Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Adsorbenzien

AK werden aus natürlichen kohlenstoffhaltigen Materialien wie Holz, Holzkohle, Steinkohle oder Nussschalen gewonnen [239]. Ausgangspunkt aller Aktivkohlesorten ist ein thermischer oder chemischer Aktivierungsprozess der Grundmaterialien, der primär für die Ausbildung des Porensystems verantwortlich ist [30, 33, 79, 239]. Bedingt durch den Herstellungsprozesses werden die einzelnen Graphitkristalle der AK regellos angeordnet. Diese Morphologie führt zu einer breiten Porenverteilung. Generell weisen AK Mikro-, Meso- sowie Makroporen auf, überwiegend jedoch Mesoporen (vgl. Tab. 4.3). AKP aus Granulaten werden auf Grund ihrer hohen aktiven Oberfläche mit verhältnismäßig geringem Druckverlust vorwiegend in Festbettreaktoren eingesetzt [245]. Ferner zählen AKP mit einem Materialpreis von ca. $2 \text{ \$ kg}^{-1}$ [245] zu den preiswerteren Adsorbenzien. Um den Druckverlust in Festbetten abzusenken, werden vorzugsweise zylindrische Aktivkohlepellets eingesetzt [232, 245]. Bedingt durch die breite Porengrößenverteilung in AKP ist darin die Selektivität für Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Moleküldurchmessern gering. In Bezug auf Kraftstoffdampf adsorbieren an der Adsorbensoberfläche nicht nur kurzkettige Moleküle wie n-Butan, sondern auch langkettige Kohlenwasserstoffe wie bspw. n-Pentan. Diese lassen sich allerdings in den gewöhnlichen Regenerationszyklen eines Fahrzeuges nur teilweise desorbieren. Nachteile zeigen die genannten Partikelformen auch in ihrer geringen mechanischen Stabilität (Abrasion).

Zur Erhöhung der Flexibilität und der aktiven Oberfläche werden heutzutage verstärkt AK aus Kohlefasern eingesetzt [240, 245, 262]. Sie zeichnen sich durch eine hohe Formbarkeit, eine vorteilhafte Sorptionskinetik sowie einer hohen Aktivoberfläche bei geringem Eigengewicht aus. Im Vergleich zu Partikelformen erreichen AKN deutlich höhere Sorptionsraten [196, 234, 263]. Der Grund hierfür liegt in dem uniformen und mikroporösen Porensystem der AKN. In AKP müssen die Adsorptive zunächst durch die Makro- und Mesoporen hindurch zu den aktiven Oberflächenplätzen der Mikroporen transportiert werden, bevor diese dort adsorbiert werden können. AKN bestehen hingegen aus über 90 % Mikroporen [196, 245], sodass die aktive Oberfläche direkt erreichbar ist und es umgehend zu einer Adsorption kommt. Die zahlreichen Vorteile der AKN werden durch deren Produktionspreis limitiert. Die Kosten für konventionelle AKN sind momentan im Vergleich zu AKP mindestens 300-fach höher und liegen bei ca. $730 \text{ \$ kg}^{-1}$ [196]. Eine Alternative zu AKN bieten AKM, die mit ca. $3,6 \text{ \$ kg}^{-1}$ [196] preislich bei den Partikelformen einzuordnen sind. Monolithstrukturen weisen gegenüber den restlichen Adsorbenzien den geringsten Druckverlust auf, der gerade für hohe Volumenströmen im Sorptionsprozess entscheidend ist [233]. Ein weiterer Vorteil der AKM sind deren hohe Desorptionsraten, die sich durch die günstigen Stofftransporteigenschaften in der Monolithstruktur ergeben. Angesichts der kanalförmigen Morphologie in AKM stehen die aktiven Poren der Kanalwände im direkten Kontakt zum anliegenden Gasstrom, wodurch eine schnellere Regeneration ermöglicht wird. Klare Nachteile zeigen sich hingegen in der vergleichsweise geringen Aktivoberfläche. Diese lässt sich zwar mit einer Verkleinerung des Kanaldurchmessers erhöhen, jedoch nimmt dadurch auch der Druckverlust zu und der gewonnene Vorteil wird weitestgehend neutralisiert. Kohlenstoffhaltige Adsorbenzien aus Polymeren zeichnen sich durch ihre hohe mechanische und chemische Stabilität aus. Auf Grund dessen werden AP auch in Adsorberfließbetten eingesetzt [264]. Diese bestehen hauptsächlich aus hypervernetzten Copolymeren [196, 262] und werden vorwiegend zu Granulaten verarbeitet. Wirtschaftlich gesehen, sind APH mit ca. $1575 \text{ \$ kg}^{-1}$ [196] aktuell fast zweifach teurer als AKN bzw. etwa 700-fach kostenintensiver gegenüber AKP. Die Aktivoberfläche ist dabei deutlich geringer als für AKP und AKN – vgl. Tab. 4.3.

4.2.3 Eigenschaften oxidischer Adsorbentien

Zeolithe sind kristallin, vorwiegend mikroporös und gehören zur Gruppe der oxidischen Adsorbentien. Infolge ihrer definierten Porenstruktur werden sie in der Adsorptionstechnik üblicherweise als Molekularsiebe für die Gastrennung eingesetzt. Sie stellen eine interessante Alternative zu den zuvor vorgestellten amorphen Aktivkohlesorten dar. Um nicht die hohe Affinität der Adsorption von polaren Stoffen wie Wasserdampf zu akzeptieren, wurden in den vergangenen Jahren verstärkt hydrophobe ZE erforscht, weiterentwickelt und industriell eingesetzt. Dazu zählen (vgl. Abb. 4.3) die sog. Faujasit-Zeolithe (ZEF bzw. Y-Zeolithe) und Pentasil-Zeolithe (ZEP bzw. ZSM-5-Zeolithe). Die Typen-Bezeichnung beruht auf der Morphologie des Materials. ZE bestehen aus einer dreidimensionalen offenen Gitterformation aus Aluminiumsilikaten und einem kristallinen Aufbau mit Tetraederstrukturen aus AlO_4^- und SiO_4^- als primäre Bauelemente – vgl. Abb. 4.4. ZE besitzen den Vorteil thermisch und chemisch äußerst stabiler Materialeigenschaften und sind im Gegensatz zu Aktivkohlen nicht brennbar [265]. Verglichen mit Kohlenstoffadsorbentien enthalten ZEF und ZEP eine geringere Oberfläche (vgl. Tab. 4.3). Diese können jedoch infolge ihrer stark wasserabweisenden Oberfläche und hohen Materialstabilität auch bei sehr hohem Wasserdampfgehalt, ohne signifikanten Minderung in der Sorptionsfähigkeit, eingesetzt werden. Marktübliche ZE sind im Materialpreis mit den AK vergleichbar und liegen bei $1 - 4 \text{ \$ kg}^{-1}$ [33].

Höhere Aktivoberflächen als ZE bieten SG als zweite Hauptgruppe oxidischer Adsorbentien. Auf der anderen Seite sind die Kosten für diesen Adsorbentstyp deutlich höher und liegen je nach Sorte bei ca. $70 - 200 \text{ \$ kg}^{-1}$ [259]. SG bestehen hauptsächlich aus Siliziumdioxid-Komponenten. Klassische SG sind von Natur aus stark hydrophil und wenig geeignet für die Aufbereitung von Kraftstoffdämpfen. Grund hierfür ist ihr hoher Anteil an Hydroxyl-Gruppen (OH^-), die bei Kontakt mit Wasser direkt Wasserstoffbrücken bilden und somit die Porenstruktur auflösen. In den letzten zwei Jahrzehnten hat die Forschung und Entwicklung bzgl. hydrophober SG große Fortschritte verzeichnet. Es sind Verfahren entstanden, die es erlauben Si-OH-Gruppen im chemischen Aufbau der SG durch hydrophobe Kohlenwasserstoffketten Si-O-R ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) zu ersetzen [256]. Hierdurch sind hydrophobe SG wie das Aerogel bzw. SGA entstanden. Bereits aus der Namensgebung der Aerogele (gr.: *aeros* = Luft) geht hervor, dass diese Materialien hauptsächlich aus Luft bestehen und das zu über 95 %. Sie sind folglich sehr leicht und besitzen das verhältnismäßig größte Oberflächen-zu-Volumenverhältnis [256]. Gerade diese beiden Eigenschaften machen deren Einsatz in der Kraftstoffdampfsorption interessant. Aerogele sind bereits in Teilabschnitt 2.1.2 in Hinblick auf ihre sehr hohe Isolationswirkung erwähnt worden. Diese ist neben der geringen mechanischen Stabilität eine entscheidende Schwachstelle der SGA. Da während der exothermen Adsorption hohe Wärmemengen entstehen und diese in Festbetten aus SGA nur unzureichend wieder abtransportiert werden können, findet dadurch eine Hemmung des Adsorptionsprozesses statt. Eine geringe Beladungskapazität ist hierbei die Folge.

Eine weitere Art von SG stellen die Kompositmaterialien SGM dar. Inzwischen werden für diesen Materialtyp eine Reihe an Forschungsarbeiten durchgeführt [249, 260, 261, 266, 267], die SGM als interessante Alternative für die Sorption von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bestätigen. SGM enthalten, ähnlich wie ZE, eine wohldefinierte Form. Diese Stoffe sind im Gegensatz zu den ZE vorwiegend mesoporös – vgl. Abb. 4.4. Durch die orientierte Morphologie aus mobilen Kompositmaterialien bieten SGM gegenüber anderen SG-Varianten eine höhere Oberfläche und demnach eine größere Aufnahmekapazität bzgl. der Adsorption.

4.2.4 Bewertung und Auswahl von Adsorbentien

Nachdem verschiedene Adsorbentien bzgl. ihrer Eigenschaften analysiert sind, erfolgt darauf aufbauend in Form einer Bewertungsmatrix eine Bewertung und Auswahl eines passenden Adsorbens für die Kraftstoffdampfsorption. Als Bewertungskriterien werden Adsorbenseigenschaften wie die Ad- und Desorptionsfähigkeit, die Materialstabilität sowie die Wirtschaftlichkeit aufgegriffen. Das Adsorptionspotenzial wird primär durch die Materialeigenschaften der spezifischen Aktivoberfläche sowie der Hydrophobie bestimmt, wobei Letztere gerade für die Adsorption unpolarer Kohlenwasserstoffe im Kraftstoffdampf entscheidend ist. Neben diesem Auswahlkriterium ist ebenfalls eine günstige Desorptionscharakteristik anzustreben, damit bei geringem Energieaufwand ein hohes Maß an Kohlenwasserstoffen desorbiert werden kann. Da während der Sorption vergleichsweise hohe Temperaturgradienten entstehen, muss das Adsorbens eine gewisse thermische sowie chemische Stabilität aufweisen. Eine weitere Grundvoraussetzung für die Adsorbensauswahl ist die mechanische Stabilität, damit es im dynamischen Betrieb des Fahrzeuges zu keiner wesentlichen Abrasion der Adsorbentien kommt. Neben der Erfüllung technischer Voraussetzungen sind ferner geringe Material- und Betriebskosten für die Adsorbentien anzustreben. Mit einer Gewichtung der genannten Auswahlkriterien ergibt sich die in Tab. 4.4 gezeigte Bewertungsmatrix.

Tabelle 4.4: Bewertungsmatrix für potenzielle Adsorbentien zur Kraftstoffdampfsorption.

Adsorbens	Adsorption (Faktor 3)	Desorption (Faktor 2)	Stabilität (Faktor 1)	Kosten (Faktor 3)	Punkte ¹	Ranking
Kohlenstoffadsorbentien						
AKP	+	+	0	++	29	1
AKN	++	++	+	--	23	3
AKM	0	++	+	+	26	2
AP	+	0	++	--	17	5
Oxidische Adsorbentien						
ZEF	0	0	++	+	23	3
ZEP	0	0	+	+	22	4
SGA	+	+	-	0	22	4
SGM	-	+	+	-	15	6

¹ Für die Punktevergabe wird folgender Bewertungsindex verwendet: ++ (4 Punkte), + (3 Punkte), 0 (2 Punkte), - (1 Punkt), -- (0 Punkte). Die Summe der Punktezahl wird durch Multiplizieren der Bewertungspunkte mit den jeweiligen Gewichtungsfaktoren berechnet.

Zusätzlich zu einer hohen Aufnahmekapazität zeigen AKP in dieser Gegenüberstellung das beste Preis-Leistungs-Verhältnis. Zwar besitzen AKN eine noch höhere Aktivoberfläche sowie eine exzellente Ad- und Desorptionscharakteristik, dennoch werden diese Vorteile mit den aktuell hohen Materialpreisen (vgl. Kap. 4.2.2) weitestgehend neutralisiert. Sofern der Fokus auf dem Desorptionspotenzial liegt, bieten AKM mit vertretbarer Adsorptionsfähigkeit eine gute Alternative zu AKP. Auch wirtschaftlich gesehen bewegen sich AKM im ähnlichen Preissegment. AP zeichnen sich hingegen primär durch ihre sehr hohe Materialstabilität aus. Trotz hinreichender Aufnahmekapazität fällt hierbei das Desorptionsverhalten nur mäßig aus. Den größten Nachteil weisen AP in puncto Kosten auf, die nahezu drei Größenordnungen höher sind als für AKP – vgl. Kap. 4.2.2. Hinsichtlich oxidischer Adsorbentien sind Zeolithe vom Typ ZEF und ZEP in ihren Eigenschaften ähnlich. Beide sind stark hydrophob, enorm stabil und innerhalb des preislichen Niveaus der AKP. Diese Materialien besitzen allerdings eine eher moderate Ad- und Desorptionsfähigkeit. SG in Form

von Aerogelen bzw. SGA sind zwar angemessen in ihrer Sorptionswirkung und dies bei geringstem Eigengewicht, jedoch mit dem entscheidenden Nachteil einer verminderten chemischen sowie mechanischen Stabilität und letztlich einer starken Isolationswirkung. Das Adsorbens mit dem geringsten Einsatzpotenzial für die Kraftstoffdampfsorption stellt das kompositäre SGM dar. Ausschlaggebend hierfür ist die unzureichende Aufnahmekapazität gegenüber dem hohen Materialpreis.

Fazit dieser Adsorbensbewertung ist, dass AKP für den Anwendungsfall der Sorption von Kraftstoffdampf insgesamt am vorteilhaftesten sind. Sie zeigen das beste Preis-Leistungs-Verhältnis und werden demnach auch als Adsorbens für die vorliegende Arbeit ausgewählt. Verwendet wird eine in der Automobilindustrie bereits bewährte Formaktivkohle zylindrischer Pellets der Firma MeadWestvaco Co. des Typs MV BAX 1100 [268]. Die dazugehörigen Stoffdaten sind in der Tab. 4.5 zusammengestellt.

Tabelle 4.5: Stoffdaten der Aktivkohle MV BAX 1100 von MeadWestvaco Co. [268].

Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung	Referenz
d^P	$2,15 \cdot 10^{-3}$	[m]	Partikeldurchmesser	EM ¹
l^P	$2,30 \cdot 10^{-3}$	[m]	Partikellänge	EM ¹
d_{eq}^P	$3,1 \cdot 10^{-3}$	[m]	Kugeläquivalenter Partikeldurchmesser	Gl. (3.35)
τ_{PD}	7	[–]	Tortuosität zur Porendiffusion	[30, 82]
d^{Po}	$26,8 \cdot 10^{-9}$	[m]	Porendurchmesser	[82]
v^{Po}	$6,05 \cdot 10^{-4}$	[m ³ kg ⁻¹]	Spezifisches Porenvolumen	[82]
ρ^P	607,2	[kg m ⁻³]	Partikeldichte	EM ²
ρ^S	$1,881 \cdot 10^3$	[kg m ⁻³]	Partikelfeststoffdichte	[82]
ρ^{BF}	370,5	[kg m ⁻³]	Bettdichte	EM ³
ε^P	0,6772	[–]	Partikelporosität	Gl. (3.31)
$\varepsilon^{F,\infty}$	0,3898	[–]	Bettporosität der ausgedehnten Schüttung	Gl. (3.32)
c_p^S	840	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Spezifische Wärmekapazität des Partikelfeststoffes	[30, 82]
λ^S	0,115	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitungskoeffizient des Partikelfeststoffes	EM ³
σ_{BET}	$1,220 \cdot 10^3$	[m ² g ⁻¹]	Spezifische Aktivoberfläche nach BET	[82]
a^V	$1,935 \cdot 10^3$	[m ⁻¹]	Volumenspezifische Austauschoberfläche	Gl. (3.68)

¹ Ermittelter Mittelwert aus eigener Messung durch Vermessung einzelner Adsorbenspartikel.

² Ermittelter Mittelwert aus Modellvalidierung mit Sorptionsexperimenten [269, 270].

³ Ermittelter Mittelwert aus eigener Vermessung am prototypischen Festbettadsorber.

Für die Auswahl des Adsorbens (MV BAX 1100) sowie des Adsorptivs (n-Butan) sind in Tab. 4.6 die entsprechenden Modellparameter der BET-Sorptionsisotherme (vgl. Gl. (3.49)) aufgelistet.

Tabelle 4.6: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Gleichgewichtsbeladung der BET-Isotherme aus Gl. (3.49) und den zugehörigen Modellparametern aus Gl. (3.46) und Gl. (3.47) zur Sorption von n-Butan an der Aktivkohle MV BAX 1100 von MeadWestvaco Co. [268].

Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung	Referenz
N_{BET}	3,2	–	Anzahl an Sorptionsschichten	[82]
$A_{GK,i}$	–6,854	–	Koeffizient der Gleichgewichtskonstanten	[82]
$B_{GK,i}$	415,67	K	Koeffizient der Gleichgewichtskonstanten	[82]
$A_{X,i}$	1,211	–	Koeffizient der maximalen Beladung	[82]
$B_{X,i}$	912,87	K	Koeffizient der maximalen Beladung	[82]

4.3 Auswahl von PCM

4.3.1 Anforderungen an PCM

Latentwärmespeicher bzw. PCM unterscheiden sich je nach Art und Anwendung in ihren spezifischen Materialeigenschaften und haben damit bestimmten Anforderungen zu genügen. Dabei ist zwar der Schmelzbereich von essentieller Bedeutung, jedoch nicht allein für die Wahl eines geeigneten PCM entscheidend. Diese sollten im Idealfall folgende Kriterien erfüllen (vgl. [44, 45, 50]):

► Thermophysikalische Anforderungen

- Phasenwechseltemperatur: Die Phasenwechseltemperatur bzw. Schmelztemperatur muss sich im gewünschten Temperaturbereich des Anwendungsfalls befinden.
- Phasenwechselenthalpie: Die Phasenwechselenthalpie (auch Schmelzenthalpie) sollte so groß wie möglich sein, damit hohe Wärmemengen latent gespeichert werden können.
- Speicherdichte: Die Dichte des PCM sollte nicht zu gering sein, damit ein hohes Maß an latenter Wärme bei geringem Platzbedarf umgesetzt werden kann. Gleichzeitig ist die Dichte nicht zu hoch auszuwählen, damit sich in mobilen Anwendungen kein wesentlicher Gewichtsnaheileil einstellt.
- Wärmeleitfähigkeit: Eine hohe Wärmeleitfähigkeit ist erforderlich, um durch einen effektiven Wärmetransport ein schnelles Umsetzen latenter Wärme zu ermöglichen und damit die Effizienz des Wärmespeichers zu erhöhen.

► Thermochemische Anforderungen

- Chemische Stabilität: Das PCM muss einen reversiblen Phasenwechsel auch unter mehrfacher Zyklisierung vorweisen. Die Phasenumwandlung sollte kongruent² ablaufen, so dass eine irreversible Entmischung und chemische Zersetzung des PCM vermieden wird. Ferner ist eine Korrosion zu unterbinden, da es sonst zu Systemleckagen und einer chemischen Deaktivierung des PCM kommen kann.
- Thermische Stabilität: Es darf keine signifikante Degradation durch thermische Deaktivierung des PCM auftreten. Entflammbare PCM sollten vermieden oder vor einer Oxidation geschützt werden.

► Kinetische Anforderungen

- Viskosität: Eine geringe Viskosität ist für die Erhöhung des konvektiven Energietransportes von Vorteil, der einen schnelleren Wärmeumsatz ermöglicht.
- Unterkühlung: Das PCM sollte bei gleicher Temperatur schmelzen sowie erstarren. Eine Unterkühlung führt sonst zu einer unerwünschten Verschiebung des Erstarrungspunktes unter den Schmelzpunkt. Die Folge ist eine wenig nutzbare Phasenwechselenthalpie. Zudem sind hohe Keimbildungsraten von Vorteil, da diese den Unterkühlungseffekt reduzieren.

² Als kongruent wird eine komplette Erstarrung einer Phase bezeichnet. Erstarrt im Gegensatz dazu nur eine von mehreren Phasen eines Stoffsystems, so spricht man von einem inkongruenten Phasenwechsel.

► Ökonomische Anforderungen

- Wirtschaftlichkeit: Geringe Herstellungs- und Materialkosten gewährleisten den Vorteil einer passiven Temperierung gegenüber aktiven Maßnahmen.
- Verfügbarkeit: PCM sollten einfach zu bestellen und kommerziell verfügbar sein.

Es ist nahezu ausgeschlossen ein technisch relevantes PCM zu finden, dass alle geforderten Eigenschaften mit sich bringt, vielmehr ist ein Kompromiss zwischen den einzelnen Auswahlkriterien zu treffen. Nachstehend werden hierzu die Eigenschaften potenzieller PCM diskutiert.

4.3.2 Klassifizierung und Charakteristika von PCM

Latentwärmespeicher existieren in nahezu jeder Form und Eigenschaft. Die theoretisch nutzbaren PCM-Varianten für eine thermische Adsorberoptimierung sind in der nachfolgenden Abb. 4.5 klassifiziert.

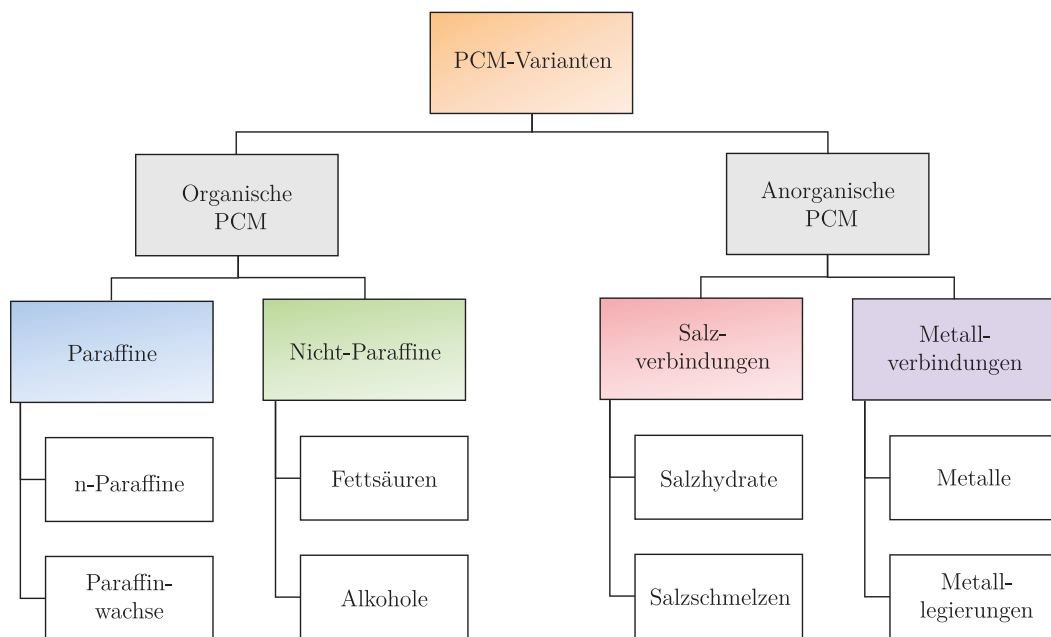


Abbildung 4.5: Klassifizierung von Phasenwechselmaterialien.

PCM lassen sich in organische und anorganische Klassen aufteilen [44, 45, 48]. In organischen PCM wird zwischen Paraffinen und Nicht-Paraffinen unterschieden. Anorganische PCM sind in Untergruppen der Salzhhydrate und Metalle bzw. Metalllegierungen aufgeteilt. Die Vor- und Nachteile der einzelnen PCM-Varianten werden in erster Linie durch ihre Betriebsbedingungen bestimmt. Dabei stellen die Schmelzenthalpie und die Phasenwechseltemperatur elementare Auswahlkriterien dar. Für die Temperierung von Festbetten sind PCM in einem Temperaturbereich von etwa 20 – 80 °C zu wählen. In Abb. 4.6 ist hierzu das Ergebnis einer Literaturstudie bzgl. potenzieller Latentwärmespeicher in Form des Phasenübergangsbereichs grafisch zusammengefasst [43, 44, 46–48, 118, 271].

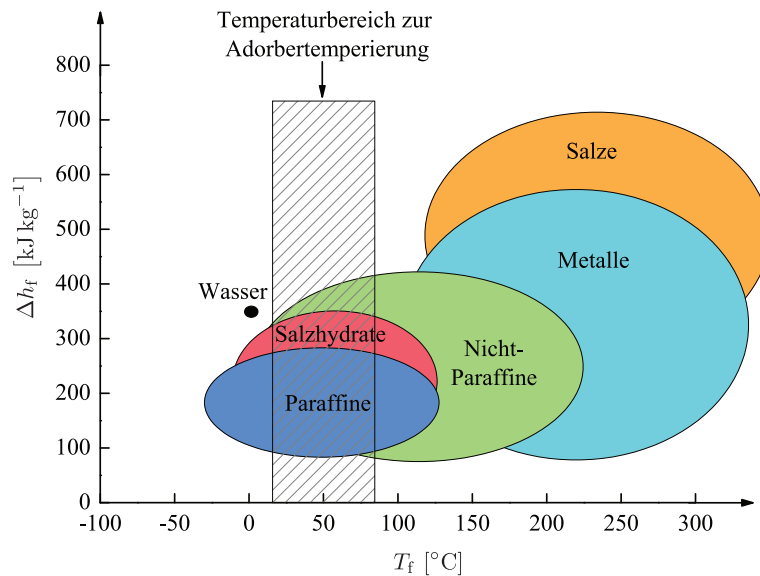


Abbildung 4.6: Phasenübergangsbereich verschiedener PCM-Klassen, zusammengetragen aus verschiedenen Studien [43, 44, 46–48, 118, 271]. Die horizontalen und vertikalen Endpunkte der Ellipsen repräsentieren dabei die jeweiligen Minima und Maxima bzgl. der Phasenübergangstemperatur T_f [°C] sowie des Phasenwechselenthalpie Δh_f [kJ kg⁻¹].

Im geforderten Temperaturbereich liegen Paraffine und Salzhydrate. Diese stellen gleichzeitig die häufigste Form kommerziell erhältlicher PCM dar. Im Vergleich zu Salzhydraten weisen Paraffine geringere Schmelzenthalpien auf. Höhere Phasenübergangstemperaturen und Schmelzenthalpien sind mit Nicht-Paraffinen realisierbar. Für Hochtemperaturanwendungen werden anorganische Salze oder Metalle eingesetzt, die eine vergleichbar große Phasenwechselenthalpie umsetzen können [272]. Bestimmte PCM lassen sich hinsichtlich der Adsorbentemperatur von vornherein ausschließen. Wasser zeigt bspw. eine vergleichbar hohe Schmelzenthalpie, ist allerdings auf Grund seiner geringen Schmelztemperatur von 0 °C und einer starken Korrosionsneigung auszuschließen. Metalle besitzen einen scharfen Phasenwechsel, der entweder in reinen Metallen eutektisch (bei einer definierten Schmelztemperatur) ist oder in Metallegierungen in einem engen Schmelzbereich von 3 – 5 °C liegt [46]. Diese weisen den Nachteil einer bis zu zehnfach höheren Dichte gegenüber organischen PCM auf [47]. Gerade im Hinblick auf die mobile Anwendung im PKW-Adsorber stellt diese Eigenschaft ein Ausschlusskriterium dar. Ferner sind Salze als PCM infolge ihres hohen Schmelzpunktes ungeeignet und werden ebenfalls nicht weiter betrachtet. Als potenzielle PCM ergeben sich folglich Paraffine, Nicht-Paraffine und Salzhydrate. Diese werden nachstehend genauer analysiert.

Paraffine

Als Paraffine werden Reinstoffe und Mischungen aus gesättigten unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffen (Alkanen) bezeichnet, die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in flüssiger oder fester Form vorliegen. Alle Arten von Paraffinen weisen grundsätzlich die chemische Summenformel C_nH_{2n+2} auf. Technisch gesehen wird zusätzlich zwischen unverzweigten n-Paraffinen sowie Paraffinwachsen unterschieden. Letztere bestehen aus einer Mischung von unter 25 % verzweigten Alkanen (iso-Alkane, Cyklo-Alkane) und über 75 % n-Alkanen [47, 273]. N-Paraffine sind aus Alkanen mit Kohlenstoffatomen von C_5 bis C_{100} aufgebaut, wobei technisch relevante Paraffine

oftmals mindestens zehn C-Atome aufweisen [47, 274]. Spezies mit C_5 - C_{16} liegen bei Raumtemperatur flüssig und ab C_{17} fest vor. Mit zunehmender Anzahl an C-Atomen nehmen auch die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie zu. Kommerziell verfügbare unverzweigte Paraffine zeigen demnach Phasenwechseltemperaturen von $-29,65^\circ\text{C}$ (n-Decan) bis zu $115,25^\circ\text{C}$ (n-Hectan). Anders als die Schmelztemperatur verhält sich die latente Enthalpie nichtlinear mit zunehmendem Kohlenstoffanteil. Angesichts sterischer Effekte während des Phasenwechsels weisen n-Alkane mit einer geraden Anzahl an C-Atomen gegenüber Spezies mit einer ungeraden Anzahl bis C_{36} (Hexatriacontan) jeweils höhere latente Enthalpien auf. Ab C_{36} spielen diese Effekte nur noch eine untergeordnete Rolle und die Schmelzenthalpie nimmt wieder bei einer Erhöhung der C-Atome zu. Dabei ergeben sich Phasenwechselenthalpien von $177 - 285 \text{ kJ kg}^{-1}$ [47].

Wie sich aus dem Namen Paraffin (lat.: *parum affinis*, „wenig reaktionsfreudig“) ableiten lässt, sind diese Stoffe reaktionsträge und somit chemisch äußerst stabil. Sie sind geruchs- sowie geschmacklos, hydrophob, nicht-korrosiv und zudem ungiftig. Angesichts dieser Eigenschaften bedarf es für diese Stoffklasse aktuell keiner gesetzlichen Grenzwerte. Die hohe Varianz in der Mischung verschiedener Alkane zu Paraffinwachsen ermöglicht ein einfaches Anpassen der Schmelztemperatur an die geforderten Betriebsbedingungen und stellt somit neben der Korrosionsbeständigkeit einen zentralen Vorteil gegenüber Salzhydraten dar, die im Vergleich dazu höhere spezifische Phasenwechselenthalpien besitzen. Die Paraffindichte liegt bei ca. $700 - 900 \text{ kg m}^{-3}$ und fällt somit vergleichsweise gering aus. Die dazugehörige Phasenwechselenthalpie liegt dabei im mittlerem Bereich. Der Phasenübergang in Paraffinen ist kongruent, reproduzierbar und folglich zyklenstabil. Selbst nach mehreren tausend Phasenwechseln tritt keine erkennbare Degradation auf [275]. Die Unterkühlung ist im Vergleich zu anderen PCM wesentlich geringer und liegt, je nach Zusammensetzung, in einem Temperaturintervall von $2 - 5^\circ\text{C}$ [118, 274]. Paraffine besitzen den Nachteil einer möglichen Entflammbarkeit und sind somit vor Zündquellen zu isolieren. Ferner fällt die Wärmeleitfähigkeit in Paraffinen mit einem Wärmeleitungskoeffizienten von ca. $0,2 - 0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [48] eher moderat aus. Zudem zeigen Paraffine eine Affinität für eine Aufweichung von Polymeren [44]. Diesen Negativeigenschaften kann jedoch relativ einfach anhand einer Verkapselung oder Vermischung mit metallischen Stoffen entgegengewirkt werden [48]. In Bezug auf die Kosten bewegen sich marktreife Paraffine üblicherweise zwischen $1,5 - 3 \text{ € kg}^{-1}$, wobei verkapselte Formen um ca. $25 - 30\%$ teurer sind [276–278].

Nicht-Paraffine

Zu Nicht-Paraffinen zählen alle organischen Stoffe, die nicht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern auch aus Sauerstoff- sowie Stickstoffatomen aufgebaut sind. Dies sind einerseits Fettsäuren, Zucker, Ester und Alkohole sowie andererseits auch Phenole oder Amine. Nicht-Paraffine zeigen ähnliche Eigenschaften wie Paraffine. Die Hauptunterschiede finden sich in ihrem breiteren Spektrum der Schmelztemperatur und der höheren Phasenwechselenthalpie. Diese liegt je nach Stoffart und Temperaturbereich zwischen $95 - 350 \text{ kJ kg}^{-1}$. Ferner ist die Dichte oftmals höher als in Paraffinen, besonders für PCM-Varianten aus Zucker und Alkoholen liegt diese (für das gleiche Temperaturintervall) bei über $1000 - 1200 \text{ kg m}^{-3}$. Fettsäuren sind Paraffinen in ihren thermochemischen, thermophysikalischen und kinetischen Eigenschaften am ähnlichsten. Sie besitzen den Vorteil einer breiteren Auswahl des Schmelzpunktes. Die Wärmeleitungskoeffizienten liegen bei etwa $0,2 - 0,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [47] und sind vereinzelt bis zu vierfach höher als in Paraffinen. Im Gegensatz dazu zeigen die Schmelzenthalpien selten höhere Werte. Durch Nicht-Paraffine aus Estern

können PCM mit einem scharfen (nahezu eutektischen) Phasenübergang generiert werden, ohne eine Unterkühlung des Materials in Kauf nehmen zu müssen. Anhand von Alkoholen ist es hingegen möglich, Latentwärmespeicher mit Schmelztemperaturen von über 120 °C herzustellen [46]. Wirtschaftlich gesehen sind Nicht-Paraffine bis zu dreifach kostenintensiver als gewöhnliche Paraffine [43, 44]. Ein weiterer entscheidender Nachteil ist die leichte Korrosionsneigung der Nicht-Paraffine, die zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erfordert [46, 47].

Salzhydrate

Zu den ältesten und am meisten erforschten PCM gehören Salzhydrate, die neben ihrer hohen latenten Enthalpie gleichzeitig preiswert in Material und Herstellung sind und zudem reichhaltig verfügbar. Salzhydrate sind Lösungen der chemischen Formel $AB \cdot nH_2O$, bestehend aus hydratisierten Salzmolekülen AB und einer Anzahl n an Wassermolekülen [47]. Bei deren Erstarrung wird durch Einlagerung der Wasserteilchen in die Gitterstruktur des Salzes infolge einer Ion-Dipol-Wechselwirkung ein kristalliner Feststoff geformt. Da das Kristallwasser nur schwach im Ionengitter gebunden ist, findet im Aufschmelzprozess durch die Erhitzung des PCM eine Dehydratisierung statt. Die Vielfalt an Salzhydraten ist vergleichbar hoch mit der von Paraffinen sowie Nicht-Paraffinen und demnach auch der mögliche Schmelzbereich von $-10,7\text{ °C}$ ($KCl + H_2O$) bis 117 °C ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Es können Latentwärmen zwischen $100 - 312\text{ kJ kg}^{-1}$ auftreten [43, 47, 52]. Die Wärmeleitungskoeffizienten sind gegenüber organischen PCM mit $0,45 - 1,2\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [47] wesentlich höher. Salzhydrate weisen neben ihren thermophysikalischen sowie ökonomischen Vorteilen gegenüber Paraffinen und Nicht-Paraffinen deutliche Schwächen in ihren thermochemischen sowie kinetischen Eigenschaften auf. Sie sind zum Teil toxisch und infolge ihres Wassergehalts korrosiv in Verbindung mit Metallen. Auf Grund dessen bedürfen Salzhydrate oftmals eines kostenintensiven Korrosionsschutzes. Einen weiteren Nachteil stellt das zum Teil inkongruente Schmelzverhalten dar. Während des Schmelzvorgangs kann es infolge der (nicht unerheblichen) Dichteunterschiede zwischen der Fest- und Flüssigkeitsphase zu einer Entmischung und somit einer mehrfachen Phasenseparation kommen. Bedingt durch die Dichteunterschiede entstehen Gewichts- und Auftriebskräfte, die feste Massen von bereits flüssigen auftrennen. Eine Sedimentation ist die Folge. Dieses Verhalten führt zu einer irreversiblen Entmischung und demzufolge zu einer stark abnehmenden Zyklenstabilität [44, 47, 118]. Schließlich ist noch ein weiteres Negativkriterium die Unterkühlung der Salzhydrate. Während des Aufschmelzvorgangs ist die Keimbildungsrate im Bereich der Schmelztemperatur oft nur gering, sodass eine Verschiebung der Schmelztemperatur hin zu niedrigeren Temperaturen stattfindet. Durch Erhöhung der Keimbildung mit Additiven kann diesem Problem allerdings partiell entgegengewirkt werden [44]. Angesichts ihrer einfachen Herstellung gehören Salzhydrate zu einer der günstigsten Latentwärmespeicher und liegen bei ca. $0,1 - 1,3\text{ € kg}^{-1}$ [276, 277].

4.3.3 Maßnahmen zur Optimierung von PCM

Ein relevanter Negativpunkt nicht-metallischer PCM ist deren geringe Wärmeleitfähigkeit. Darüber hinaus sind – gerade in Salzhydraten – Entmischungen während des Phasenübergangs, Systemleckagen oder eine Entflammbarkeit weitere mögliche Probleme. Die genannten Nachteile können durch Mikro- oder Makroverkapselungen des PCM sowie einer kompositären Mischung mit wärmeleitfähigen Metallen minimiert werden. In Abb. 4.7 ist dazu eine Zusammenstellung verschiedener Optimierungsmaßnahmen in Form realer PCM-Arten gezeigt.

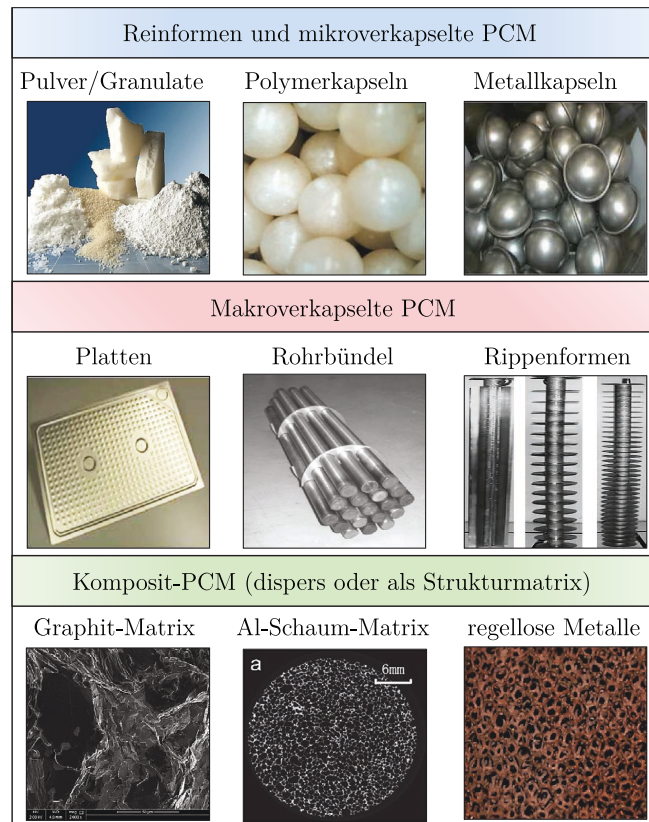


Abbildung 4.7: Zusammenstellung verschiedener Möglichkeiten zur PCM-Optimierung. Selbst erstellte Abbildung mit einzelnen Strukturgrafiken aus verschiedenen Quellen: [49, 50, 113, 275, 277, 279, 280].

Das erste Bild links oben in Abb. 4.7 zeigt stellvertretend für alle analysierten PCM die typischen Reinformen von Paraffinen. Sie werden entweder als Pulver oder Granulat produziert und können somit in komplexe Geometrien eingebracht werden. Auch die Vermischung der Partikelformen mit anderen Substanzen ist dadurch möglich. Diese Technik wird bspw. im Baugewerbe zur Temperierung von Gebäuden eingesetzt, indem PCM-Partikel in Baustoffen beigemischt werden [48]. Ein Auslaufen des PCM ist dadurch jedoch nicht unterbunden. Diesem Problem kann mit einer Mikroverkapselung des PCM in Form einer Hülle aus hochmolekularen Kunststofffilmen oder Metall entgegengewirkt werden. Die in Abb. 4.7 gezeigten Hüllen der Mikroverkapselungen bestehen zum einen aus Polyolefin und zum anderem aus Edelstahl, mit jeweils einem Durchmesser von 1,2 mm und 3 mm [49]. Nicht nur ein Leckageschutz, sondern auch eine höhere Wärmeaustauschoberfläche können hiermit erzielt werden [273]. Gleichzeitig lässt sich damit eine irreversible Entmischung in Salzhydraten weitestgehend verhindern. Neben der Mikroverkapselung gibt es die Möglichkeit einer Verkapselung auf makroskopischer Ebene. Dazu gehört die Umhüllung von PCM durch Metallplatten (aus z. B. Aluminium), Rohrbündeln oder gerippten Strukturen. Alle genannten Varianten schützen vor Leckagen und zusätzlich vor direktem Kontakt des PCM mit Zündquellen. In Bezug auf die Adsorbertemperierung lassen sich makroverkapselte PCM in Form von berippten Rohren direkt in die Sorptionsschüttung einführen [54]. Die Makroverkapselung besitzt den entscheidenden Vorteil, dass auch Reinformen an PCM auf einfache Weise in komplexe Geometrien eingesetzt werden können. Nachteile zeigen sich in der limitierten Flexibilität sowie der potenziellen Entmischung des PCM an den Ecken der Einhausungen einer Makroverkapselung [48].

Ferner werden in den letzten Jahren zur Adsorbentemperierung zunehmend Entwicklungen bzgl. mikroverkapselter PCM verzeichnet. Diesbezüglich zeigen aktuelle Schutzrechte [55–57], dass im Gegensatz zur makroskopischen Variante auch mikroverkapselte PCM direkt mit der Sorptionschüttung vermischt werden können. Hierdurch wird der Wärmetransport zwischen dem Adsorbens und dem PCM intensiviert. Diese Methodik hat durch das partielle Ersetzen der Adsorbensmasse mit PCM den Nachteil des Verlustes einer gewissen Menge des chemischen Sorptionsspeichers. Um den Wärmetransport im PCM zu erhöhen, werden zunehmend Komposit-PCM entwickelt. Diese sind, wie in Abb. 4.7 gezeigt, je nach Ausführung entweder in einer Strukturmatrix oder dispers in Form einer Schüttung aus wärmeleitfähigen Materialien aufgebaut. Als Strukturmatrix werden vorwiegend organische Stoffe wie Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphite und Polymere oder metallische Trägermaterialien aus Aluminiumschaum und Kupferpartikeln genutzt [46, 48, 273, 281]. Diese Methodik führt zwar zu hohen Wärmeleitfähigkeiten, eignet sich allerdings nur für bzgl. des Gewichtes und Volumens unproblematischer Systeme. Mit Bezug auf die mobile Anwendung in einem PKW-Adsorber sind diese Maßnahmen nicht zielführend.

Aus der Gegenüberstellung unterschiedlicher PCM-Optimierungsmaßnahmen ergeben sich die Varianten einer Mikro- und Makroverkapselung des PCM am geeignetsten. Um im Fall mikroverkapselter PCM einen wesentlichen Kapazitätsverlust an chemischem Sorptionsspeicher zu verhindern, werden für die vorliegende Arbeit anhand einer Makroverkapselung bereits vorhandene, jedoch ungenutzte, Bauräume im Adsorber verwendet. Ein Beispiel hierfür ist die hohle klassische Kunststofftrennwand zwischen den Sorptionskammern eines Mehrkammeradsorbers. Dadurch bleibt der Adsorbensanteil erhalten und die AKZ wird durch die Temperierung mit dem umliegenden PCM gesteigert. Diese Variante der thermischen Adsorberoptimierung kann zu einem ausgeprägten Steigerungspotenzial der AKZ im Adsorber führen. Dieser Ansatz ist bisher nur im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht [282].

4.3.4 Bewertung und Auswahl von PCM

Nachdem die Eigenschaften ausgewählter PCM diskutiert und Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung bestimmter Negativkriterien in Form einer Makroverkapselung ausgewählt sind, lässt sich darauf aufbauend im nächsten Schritt eine Bewertungsmatrix erstellen. Diese ermöglicht es, abschließend ein passendes PCM für die Adsorbentemperierung auszuwählen. Für diese Bewertung sind, ähnlich der Adsorbensbewertung aus Abschnitt 4.2.4, je nach Anforderung bestimmte Gewichtungsfaktoren zu wählen. Da die thermophysikalischen sowie thermochemischen Eigenschaften zu den wichtigsten Kriterien bei der PCM-Auswahl gehören, werden diese mit dem höchsten Gewichtungsfaktor belegt. Die dazugehörige Bewertungsmatrix ist in Tab. 4.7 dargestellt.

Als PCM mit höchster Eignung für die thermische Adsorberoptimierung gehen aus der vorliegenden Bewertung Paraffine hervor. An zweiter Stelle folgen Salzhydrate, die eine kostengünstige Alternative zu Paraffinen darstellen. Nicht-Paraffine hingegen sind hinsichtlich der Adsorbentemperierung etwas weniger geeignet. Diese besitzen zwar gegenüber Paraffinen höhere Phasenwechselenthalpien und ein deutlich breiteres Temperaturspektrum, weisen jedoch höhere Materialpreise (bis zu dreifach teurer), teilweise hohe Dichten sowie eine Korrosionsneigung auf. Salzhydrate überzeugen durch ihre hohen spezifischen Schmelzenthalpien und einer verhältnismäßig hohen Wärmeleitfähigkeit gegenüber organischen PCM. Gleichzeitig sind diese Materialien nicht entflammbar und benötigen

Tabelle 4.7: Bewertungsmatrix potenzieller PCM für eine Adsorbertemperaturung.

Anforderung	Paraffine	Nicht-Paraffine	Salzhydrate
Thermophysikalisch (Faktor 3)			
Schmelztemperatur	+	++	+
Schmelzenthalpie	+	++	++
Speicherdichte	+	0	0
Wärmeleitfähigkeit	–	0	+
Thermochemisch (Faktor 3)			
Chemische Stabilität	++	0	–
Thermische Stabilität	0	+	+
Kinetisch (Faktor 1)			
Unterkühlung	+	+	–
Viskosität	++	0	0
Ökonomisch (Faktor 2)			
Wirtschaftlichkeit	+	–	++
Verfügbarkeit	++	+	++
Punkte¹	73	64	67
Ranking	1	3	2

¹ Zur Punktevergabe wurde folgender Bewertungsindex verwendet: ++ (4 Punkte), + (3 Punkte), 0 (2 Punkte), – (1 Punkt), – – (0 Punkte). Die Gesamtpunktezahl wird berechnet, indem die Bewertungspunkte mit den jeweiligen Gewichtungsfaktoren multipliziert und summiert werden.

keine zusätzlichen Sicherheitsmaßnahmen. Aus dem ökonomischen Aspekt heraus zeigen Salzhydrate die größten Vorteile. Sie sind in hohen Mengen kommerziell verfügbar und im Vergleich zu allen anderen PCM (ausgenommen von Wasser) sehr kostengünstig. Nachteile treten hierbei in der Korrosion mit metallischen Stoffen sowie der moderaten chemischen Stabilität auf. Dadurch kann es partiell zu einem inkongruenten Aufschmelzen und somit einer irreversiblen Entmischung im PCM kommen. Dies führt unter Umständen wiederum zu einer signifikanten Degradation des Materials. Ferner besitzen Salzhydrate oftmals eine nicht zu vernachlässigende Unterkühlung. Gerade die starke Zyklisierbarkeit und somit hohe chemische Stabilität, die geringen Unterkühlungsraten, die breite Schmelzpunktauswahl sowie die positiven ökonomischen Eigenschaften machen Paraffine als Latentwärmespeicher für die thermischen Adsorberoptimierung attraktiv. Die latente Schmelzenthalpie liegt dabei eher im mittleren Niveau. Als negativ anzusehen sind die verhältnismäßig geringe Wärmeleitfähigkeit sowie eine mögliche Entflammbarkeit. Diese Negativeigenschaften können mit der ausgewählten Optimierungsmaßnahme einer Makroverkapselung weitestgehend behoben bzw. verringert werden.

Als Resultat der PCM-Bewertung ergeben sich als PCM für die thermische Adsorberoptimierung makroverkapselte Paraffine. Hierzu wird die Makroverkapselung in Form eines dünnwandigen Aluminiumgehäuses mit einer Wanddicke von 0,5 mm ausgeführt. Die darin eingeschlossenen Paraffine werden vom Hersteller Rubitherm Technologies GmbH [113] bezogen. In Tab. 4.8 sind die dazu relevanten Stoffdaten aufgelistet.

Tabelle 4.8: Stoffdaten der PCM vom Hersteller Rubitherm Technologies GmbH [113]. Der Volumenausdehnungskoeffizient sowie die dynamische Viskosität entstammen aus [283], alle restlichen Daten aus [113].

Parameter	Wert				Einheit	Beschreibung
Typ	PCM-22	PCM-25	PCM-28	PCM-35		
\bar{T}_f	294,5	297	301	308	[K]	Mittlere Phasenwechseltemperatur
T_{ref}	293	295	300	307	[K]	Referenztemperatur
Δh_f	$200 \cdot 10^3$	$230 \cdot 10^3$	$245 \cdot 10^3$	$240 \cdot 10^3$	[J kg ⁻¹]	Spezifische Latentwärme
ρ^{LP}	700	770	770	770	[kg m ⁻³]	Dichte des flüssigen PCM
ρ^{SP}	760	880	880	880	[kg m ⁻³]	Dichte des festen PCM
c_p^{LP}	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Spezifische Wärmekapazität des flüssigen PCM
c_p^{SP}	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Spezifische Wärmekapazität des festen PCM
λ^{LP}	0,2	0,2	0,2	0,2	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitungskoeffizient des flüssigen PCM
λ^{SP}	0,2	0,2	0,2	0,2	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitungskoeffizient des festen PCM
η^{LP}	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	[Pa s]	Dynamische Viskosität des flüssigen PCM
β_V^{PCM}	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	[K ⁻¹]	Volumenausdehnungskoeffizient des PCM

5

Multiphysikalische Modellierung

Die Entwicklung eines effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells für die Abbildung und Bewertung der Nachbehandlung von Kraftstoffdampfemissionen in PKW-Adsorbern bedarf einer detaillierten mathematischen Modellierung der darin ablaufenden multiphysikalischen Prozesse. Dazu zählen die Kraftstoffverdampfung im Tank, die Sorptionsprozesse im Adsorber sowie der latente Phasenübergang im PCM für die thermische Adsorberoptimierung. Ein solches mathematisch-physikalisches Modell ermöglicht umfassende Aussagen über die thermodynamischen, kinetischen, energetischen sowie dynamischen Wirkungsmechanismen innerhalb des Kraftstoffdampfmanagements in PKW. Darin inbegriffen ist die Erschließung der Wärme- und Stofftransportprozesse von Mehrkomponenten- und Mehrphasensystemen mit unterschiedlichen Arten an Phasenwechseln hinsichtlich der Sorption im Adsorber und dem latenten Phasenübergang im PCM. Alle diese Phänomene werden mathematisch in Form von Erhaltungsgleichungen beschrieben. Die hierfür notwendigen Modellansätze basieren auf den in Kap. 3 vorgestellten theoretischen Modellgrundlagen. Das dazugehörige Stoffsystem resultiert aus der Stoffbewertung aus Kap. 4. Im ersten Teil dieses Kapitels wird das Gesamtmodell des effektiven Kraftstoffdampfmanagements vorgestellt, bevor darauf aufbauend die drei Teilmodelle der Kraftstoffverdampfung im Tank, der Sorption im Adsorberfestbett sowie des Phasenübergangs im PCM hergeleitet werden. Die hierzu getroffenen Modellannahmen stellen ein Gleichgewicht zwischen der Genauigkeit des Modells und der numerischen Rechenzeit dar und resultieren aus der Auswertung des aktuellen Forschungsstandes gemäß Kap. 2.3. Anschließend erfolgt eine Herleitung der entsprechenden Modellgleichungssysteme. Abgeschlossen wird der Modellierungsteil mit der Abhandlung der zur Simulation des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells erforderlichen Numerik.

5.1 Effektives Kraftstoffdampfmanagementmodell

Das Gesamtmodell des effektiven Kraftstoffdampfmanagements lässt sich in mehrere Modellierungsebenen aufteilen. Damit anhand von Simulationsstudien Aussagen über die Wirkungsweisen sowie die Effizienz in der Entstehung bis hin zu der Nachbehandlung von Kraftstoffdampf im TES getroffen werden können, bedarf das effektive Kraftstoffdampfmanagementmodell bestimmter Modell-

Eingangsparameter. Die genaue Modellstruktur wird im Folgenden mit Hilfe von Abb. 5.1 erläutert.

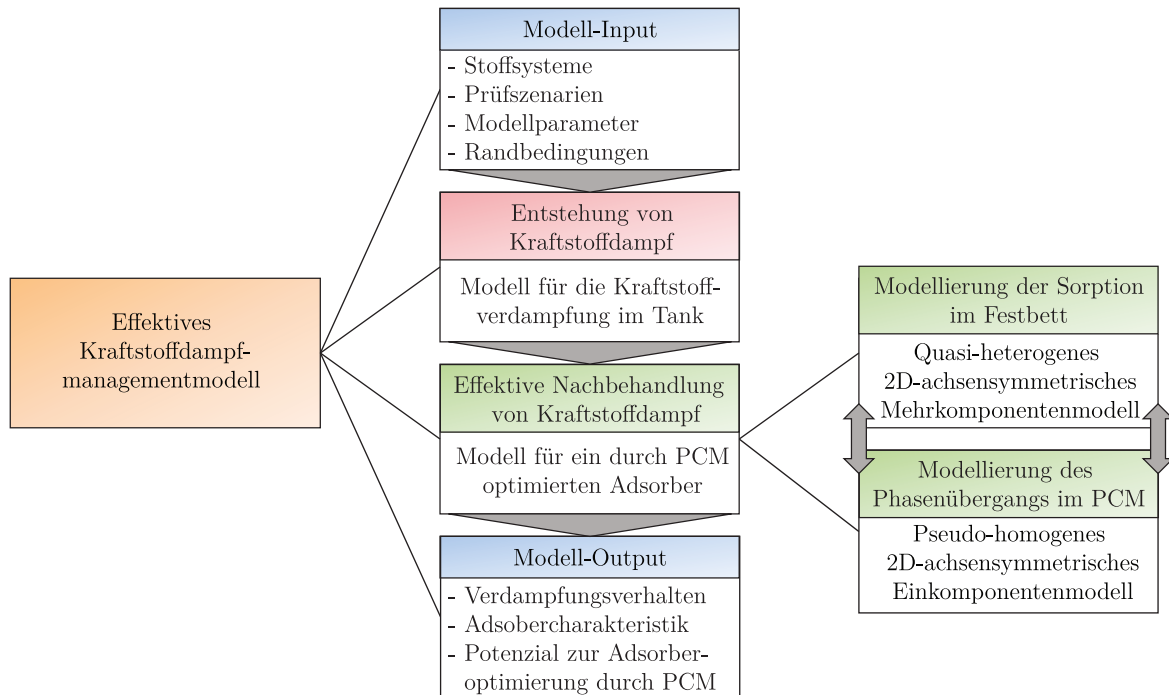


Abbildung 5.1: Schematischer Modellaufbau des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells.

Wichtige Eingangsparameter des Gesamtmodells sind das Stoffsystem, bestehend aus einem Modellkraftstoff für die Abbildung der Entstehung und Nachbehandlung von Kraftstoffdampf im TES, einem Adsorbens als chemischer Zwischenspeicher der Kraftstoffdampfemissionen im Adsorber sowie eines PCM zur thermischen Adsorberoptimierung. Die dazugehörigen Stoffdaten sind aus Kap. 4 zu entnehmen. Ferner ist es erforderlich, je nach Simulationsauswertung anwendungsbezogene Prüfzenarien auszuwählen, die entweder vom Gesetzgeber vorgeschrieben (siehe dazu Kap. 3.1.2) oder in Bezug auf die Modellvalidierung definiert sind. Diese lassen sich in Form von Modellparametern in das Modell implementieren. Die Modellparameter ermöglichen es über Randbedingungen wie der Temperatur, dem Massenstrom und dem stoffspezifischen Massenanteil eine direkte Kopplung zwischen dem Tank und Adsorber. Weitere entscheidende Input-Größen sind fahrzeugspezifische Daten wie das Volumen und der Füllstand des Tanks sowie die Adsorbergeometrie. Mit diesen Informationen kann die im Tank generierte Kraftstoffdampfmenge berechnet werden. Dazu wird ein Kraftstoffverdampfungsmodell entwickelt, das über die numerische Berechnung des VLE mit realen Fluidmodellen die Kraftstoffverdampfung im Tank approximiert. Aus dem Kraftstoffverdampfungsmodell resultieren Informationen bzgl. der Menge und Konzentration des Kraftstoffdampfes. Diese sind abhängig von den Betriebsbedingungen im Tank. Damit sind gleichzeitig die Randbedingungen des Adsorbers am Anschluss zum Tank definiert und folglich eine direkte Kopplung zwischen der Entstehung von Kraftstoffdampf im Tank und dessen Verarbeitung im Adsorber hergestellt. Das Adsorbermodell wird im zweidimensionalen Raum modelliert und teilt sich in folgende charakteristische Teilmodelle auf: der Sorption eines Mehrkomponentensystems im quasi-heterogenen Adsorberfestbett sowie der Modellierung des Phasenübergangs im pseudo-homogenen PCM, das in einer Trennwand zwischen beiden Festbetten des Adsorbers makroverkapselt angeordnet ist. Beide Teilmodelle sind in Ort und Zeit miteinander gekoppelt, sodass eine direkte thermische Optimierung

rung der Sorptionsprozesse durch einen latenten Phasenwechsel im PCM realisiert werden kann. Als Ergebnis der effektiven Kraftstoffdampfnachbehandlung können Aussagen über die Art und Weise der Ad- und Desorptionsprozesse getroffen werden, die sich wiederum in der AKZ des Adsorbers widerspiegeln. Damit ist gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die Auswirkungen unterschiedlicher Prüfzenarien auf die Generation und Verarbeitung des Kraftstoffdampfes im TES zu analysieren und die Effizienzsteigerung im Adsorber durch eine thermische Adsorberoptimierung mit PCM zu bewerten.

Nachstehend erfolgt zunächst die Vorstellung der Modellgeometrien mit anschließender Formulierung der Prüfzenarien bzw. Simulationsprozedur für die Bewertung des Kraftstoffdampfmanagements in PKW. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit einer kompakten Beschreibung der verwendeten Methodik für die Modellierung der genannten Mehrphasensysteme.

5.1.1 Modellgeometrien

Für die Modellierung des Adsorbers werden zwei verschiedene Geometrien erstellt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Anzahl der Festbetten. Dazu zählt einerseits das Einkammermodell mit nur einer Sorptionskammer, das für die experimentelle Validierung der Sorptionsprozesse im Modell an einem speziell hierzu entwickelten Adsorberprototyp herangezogen wird und andererseits ein Mehrkammersystem mit einer integrierten PCM-Kammer zur Temperierung der umliegenden Festbetten. Letzteres dient für die Untersuchung der thermischen Adsorberoptimierung durch den latenten Phasenwechsel im PCM. Der Aufbau des Mehrkammermodells stellt eine Weiterentwicklung des ursprünglichen Einkammersystems dar und ist an reale Adsorber ottomotorisch betriebener PKW angelehnt. Beide Modellgeometrien werden im Folgenden vorgestellt.

Einkammergeometrie

Als Adsorber für die Validierung der Sorptionsprozesse wird ein 2D-rotationssymmetrisches Einkammermodell erstellt, das im Aufbau an den realen Adsorberprototyp für die Sorptionsvalidierung angelehnt ist und ein Festbettvolumen von 0,75068 l aufweist. Der geometrische Adsorberaufbau richtet sich nach den in Kap. 2.2.1 vorgestellten Kriterien bzgl. der Geometrieoptimierung. Darin wird für eine optimale Adsorption eine zylindrische Geometrie mit einem Längen-zu-Durchmesserverhältnis des Festbettes von 3,5 – 5 empfohlen. Im vorliegenden Fall wird dazu, unter Berücksichtigung der Herstellung des realen Prototyps, ein Verhältnis von $L^{\text{FB}}/D^{\text{FB}} = 4,425$ gewählt. Hinsichtlich der Minimierung von Bleeding-Emissionen werden Fluidkammern an den Enden des Festbettes berücksichtigt. Die Adsorberoberfläche besteht dabei aus einem rostfreien Edelstahl mit der Bezeichnung 1.4301 X5CrNi18-10. Zum Fixieren der Sorptionsschüttung werden zwei Lochbleche aus Aluminium (AlMg3) verwendet, die in Realbauteilen über metallische Federn zwischen dem Festbett und den Stirnflächen innerhalb der Fluidkammern eingespannt sind. Diese haben jedoch keinen erkennbaren Einfluss auf das Sorptionsverhalten des Adsorbers und können daher für die Modellierung vernachlässigt werden. In Abb. 5.2 ist die Einkammergeometrie in Form von drei- und zweidimensionalen Schnittbildern im Detail gezeigt.

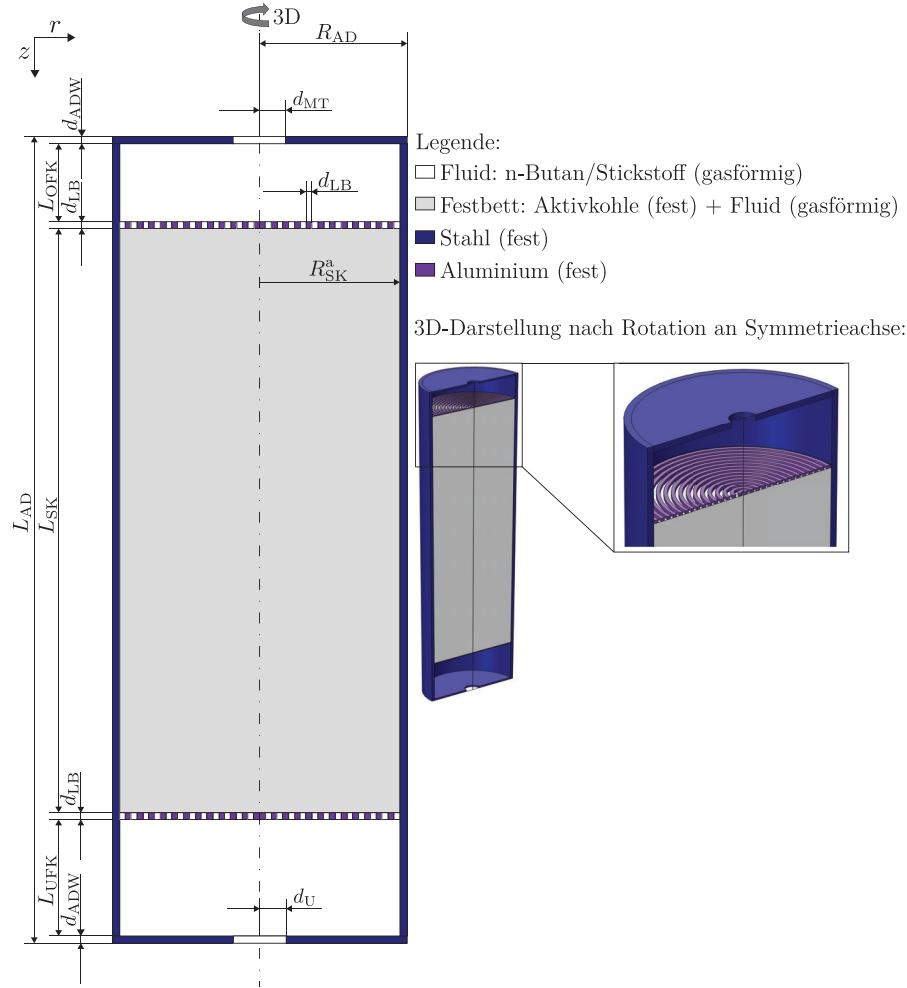


Abbildung 5.2: Schnittbilder der Einkammermodells.

Die dazugehörigen geometrischen Parameter sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Geometrische Daten des Einkammermodells.

Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
L_{AD}	$330,30 \cdot 10^{-3}$	[m]	Adsorberlänge
L_{SK}	$265,50 \cdot 10^{-3}$	[m]	Länge der Sorptionskammer bzw. des Festbettes ($\equiv L^{FB}$)
L_{UFK}	$40,8 \cdot 10^{-3}$	[m]	Länge der unteren Fluidkammer
L_{OFK}	$22 \cdot 10^{-3}$	[m]	Länge der oberen Fluidkammer
d_{ADW}	$2 \cdot 10^{-3}$	[m]	Wanddicke des Adsorbers
d_{LB}	$1 \cdot 10^{-3}$	[m]	Dicke des Lochblechs
d_{MT}	$4 \cdot 10^{-3}$	[m]	Dicke des Motor-/Tankanschlusses
d_U	$5 \cdot 10^{-3}$	[m]	Dicke des Umgebungsanschlusses
R_{AD}	$32 \cdot 10^{-3}$	[m]	Adsorberradius
R_{SK}^a	$30 \cdot 10^{-3}$	[m]	Außenradius der Sorptionskammer bzw. des Festbettes ($\equiv R^{FB}$)

Die Lochbleche dienen zum einen als Schutz vor einem Partikelaustrag aus dem Festbett und zum anderen der Homogenisierung der eintretenden Fluidströmung. Diese Strömungshomogenisierung bewirkt dabei eine gleichmäßigere Sorptionsfront in der Adsorbensschüttung. Am oberen Ende des Adsorbers befindet sich eine gemeinsame Öffnung für den Motor- und Tankanschluss. Je nach Simulation eines Beladungs- oder Regenerationsvorgangs werden an dieser Stelle die Randbedingungen geändert. Die untere Fluidkammer schließt mit einer Öffnung zur Atmosphäre ab, durch die

Tabelle 5.2: Geometrische Daten des Mehrkammermodells.

Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
L_{AD}	$311,50 \cdot 10^{-3}$	[m]	Adsorberlänge
L_{SK}	$265,50 \cdot 10^{-3}$	[m]	Länge der Sorptionskammern bzw. Festbetten ($\equiv L^{FB}$)
L_{UFK}	$22 \cdot 10^{-3}$	[m]	Länge der unteren Fluidkammer
L_{OFK}	$22 \cdot 10^{-3}$	[m]	Länge der oberen Fluidkammer
d_{ADW}	$2 \cdot 10^{-3}$	[m]	Wanddicke des Adsorbers
d_{LB}	$1 \cdot 10^{-3}$	[m]	Dicke des Lochblechs
d_{MT}	$4 \cdot 10^{-3}$	[m]	Dicke des Motor-/Tankanschlusses
d_U	$4 \cdot 10^{-3}$	[m]	Dicke des Umgebungsanschlusses
R_{AD}	$132,22 \cdot 10^{-3}$	[m]	Adsorberradius
R_{SK1}^a	$42,407 \cdot 10^{-3}$	[m]	Außenradius der Sorptionskammer 1
R_{SK2}^i	$47,407 \cdot 10^{-3}$	[m]	Innenradius der Sorptionskammer 2 (inneres Festbett)
R_{SK2}^a	$63,607 \cdot 10^{-3}$	[m]	Außenradius der Sorptionskammer 2 (äußeres Festbett)
d_{PCM}	$4 \cdot 10^{-3}$	[m]	Spaltbreite der PCM-Kammer
d_{PCW}	$5 \cdot 10^{-4}$	[m]	Wanddicke der PCM-Kammer
d_{MTW}	$1 \cdot 10^{-3}$	[m]	Wanddicke des Motor-/Tankanschlusses

Im Unterschied zu dem Einkammermodell sind in der Mehrkammerausführung die Zu- und Abläufe des Motor-/Tankanschlusses sowie des Umgebungsstutzens an der oberen Fluidkammer angeordnet. Zum einen entspricht diese Anordnung dem praktischen Anwendungsfall und ermöglicht zugleich die Modellierung eines rotationssymmetrischen Adsorbers. Um die Öffnungen für die Beladungs- und Regenerationsprozesse voneinander zu trennen, wird in die obere Fluidkammer ein Aluminiumrohr eingesetzt, das mit einer Aluminiumplatte verbunden ist. Diese Platte weist an den Kontaktstellen zwischen der oberen Fluidkammer und den beiden Sorptionskammern jeweils Aussparungen auf, die als Lochblech fungieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass der aus dem Tank austretende Kraftstoffdampf zunächst in die erste (innere) Sorptionskammer eintritt, bevor dieser über die untere Fluidkammer in das zweite (äußere) Festbett gelangt. An der Stelle kann der Kraftstoffdampf bei einem Durchbruch der Adsorptionsfront über die obere Fluidkammer an die Atmosphäre abgeführt werden. Durch den Umgebungsanschluss wird während der Regenerationsphase Inertgas in die Sorptionsschüttung zugeführt und über den Motoranschluss die desorbierte Adsorptivmasse zusammen mit dem Inertgas abgeführt. Äquivalent zu dem Einkammermodell teilen sich auch im Fall der Mehrkammergeometrie der Motor- und Tankanschluss, zentral in der oberen Fluidkammer des Adsorbers, eine gemeinsame Öffnung, an der je nach Beladungs- oder Regenerationsphase unterschiedliche Randbedingungen anliegen. Am unteren Ende der Festbetten sind Lochbleche angebracht, die einen Fluidaustausch zwischen beiden Sorptionskammern ermöglichen, ohne dass es dabei zu einem Partikelaustrag aus der Adsorbensschüttung kommt. Zwischen dem inneren und äußeren Festbett liegt das PCM makroverkapselt in Form eines Aluminiumgehäuses vor. Diese Makroverkapselung ermöglicht einen effizienten Wärmeaustausch mit gleichzeitigem Unterbinden eines Auslaufens an flüssigem PCM. Für die Referenzsimulationen ohne PCM wird die PCM-Kammer, wie in der Praxis üblich, durch eine durchgängige Trennwand aus Kunststoff ersetzt. Als Kunststoff wird Polyamid gewählt, das gleichzeitig das Material der Adsorberwand darstellt und dem klassischen Werkstoff in PKW-Adsorbern (vgl. Kap. 2.2) entspricht.

5.1.2 Simulationsprozeduren

In Bezug auf die Validierung der Sorptionsprozesse im Adsorber anhand des Einkammermodells sowie der Bewertung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements in anwendungsrelevanten Prüfzyklen (SHED-Tests) mit dem thermisch optimierten Mehrkammermodell sind hierzu Prüfscenarien inklusive der dazugehörigen Simulationsprozeduren zu definieren. Das Mehrkammermodell ist dabei gegenüber dem einfachen Einkammersystem multiphysikalisch mit der Kraftstoffverdampfung im Tank gekoppelt. Die genauen Abläufe der einzelnen Prüfscenarien werden nachfolgend vorgestellt.

Prüfzyklen für das nicht-gekoppelte Einkammermodell

Das Prüfscenario für die Validierung des Sorptionsverhaltens mit dem nicht-gekoppelten Einkammermodell wird aus einem Sorptionszyklus, bestehend aus zwei Adsorptionsphasen mit einem dazwischenliegenden Desorptionsabschnitt, aufgebaut. Die Zulaufbedingungen unterscheiden sich je nach Ad- oder Desorptionsprozess. Für die Beladungsphase liegen die Zulaufbedingungen am Motor-/Tankanschluss (MT) an, wohingegen im Regenerationsprozess der Umgebungsanschluss (U) den Zulauf darstellt – vgl. Kap. 5.1.1. In Abb. 5.4 sind zu den jeweiligen Sorptionszyklen die dazugehörigen Zulaufparameter in Form der Temperatur T^{ein} , des Gesamtmassenstroms $\dot{M}^{\text{V,ein}}$ sowie des n-Butan-Massenanteils $y_{\text{B}}^{\text{ein}}$ über der Testdauer schematisch dargestellt.

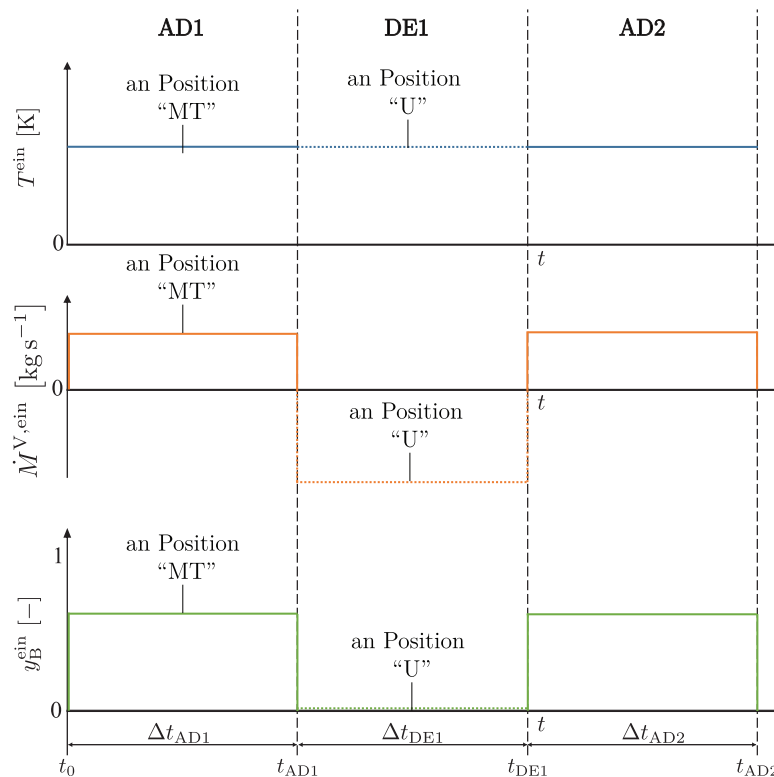


Abbildung 5.4: Schematischer Verlauf der Eingangsparameter für das nicht-gekoppelte Einkammermodell an den Positionen Motor-Tank (MT) sowie der Umgebung (U) mit T^{ein} [K] als Eingangstemperatur, $\dot{M}^{\text{V,ein}}$ [kg s⁻¹] als Eingangsmassenstrom sowie $y_{\text{B}}^{\text{ein}}$ [-] als Massenanteil an n-Butan im Eingang in Abhängigkeit von der Zeit t [s].

Zu Beginn des Zykluses liegt ein vollständig regeneriertes Festbett vor, wohingegen die zweite Adsorptionsphase ein bereits vorbeladenes Adsorbens als Startbedingung aufweist. Insgesamt werden drei unterschiedliche Fälle simuliert: Eine Erstadsorption bei frischem Adsorbens (AD1), eine anschließende Zwischendesorption (DE1) und eine nachgeschaltete zweite Beladungsphase bei bereits vorbeladenem Festbett (AD2). Alle Sorptionsphasen laufen jeweils unter konstanten Zulauf- und Umgebungsbedingungen ab. Über den Motor-/Tankanschluss wird mit konstanter äquimolarer Zusammensetzung das Kraftstoffdampfgemisch aus dem Adsorptiv n-Butan und dem Inertgas Stickstoff in den Adsorber zugeführt. Infolge der thermodynamischen Schließbedingung ($y_N = 1 - y_B$) lässt sich mit Kenntnis der komponentenspezifischen Molmassen über den n-Butan-Massenanteil direkt auf den Massenanteil des Stickstoffes schließen. Am Umgebungsanschluss liegt reiner Stickstoff an, sodass hierbei der n-Butan-Massenanteil folglich Null ist. Der Gesamtmassenstrom ist am Motor-/Tankanschluss während der beiden Beladungsphasen positiv und wird demnach dem Adsorber zugeführt. Während des Desorptionsprozesses strömt auf der Umgebungsseite über einen definierten Zeitraum bei konstanter Temperatur ein Massen- bzw. Volumenstrom aus reinem Stickstoff in den Adsorber ein. Dieser ist negativ, da sich der Umgebungsanschluss auf der gegenüberliegenden Seite des Adsorbers befindet. Nach der ersten Zwischendesorption wiederholt sich der Adsorptionsprozess in analoger Weise zur ersten Beladungsphase. Alle relevanten Modellparameter für die numerische Simulation der einzelnen Prüfzyklen sind in Tab. 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Simulationsprozedur für die Modellvalidierung mit dazugehörigen Sorptionsexperimenten am Adsorberprototyp. Aufgeführt sind die Eintrittsparameter am Motor-/Tankanschluss (MT) sowie dem Umgebungsstutzen (U) des Adsorbers – vgl. Kap. 5.1.1. Betrachtet werden Prüfzenarien mit niedriger (VAL-NSV) und hoher Spülrate (VAL-HSV).

Parameter	Wert		Einheit	Beschreibung
Prüfszenario	VAL-NSV	VAL-HSV		
Erstadsorption (AD1):				
Δt_{AD1}	2	2	[h]	Beladungszeit
T_{AD1}^{ein}	23,5	23,5	[°C]	Beladungstemperatur
$\dot{M}_{AD1}^{V,ein}$	58	58	[g h ⁻¹]	Beladungsmassenstrom
$y_{AD1,B}^{ein}$	0,674	0,674	[–]	Butan-Massenanteil ¹
$y_{AD1,N}^{ein}$	0,326	0,326	[–]	Stickstoff-Massenanteil ¹
Erstdesorption (DE1):				
Δt_{DE1}	2	0,5	[h]	Spülzeit
T_{DE1}^{ein}	23,5	23,5	[°C]	Spültemperatur
$\dot{V}_{DE1}^{V,ein}$	5,63	22,7	[l min ⁻¹]	Spülvolumenstrom
$y_{DE1,B}^{ein}$	0	0	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{DE1,N}^{ein}$	1	1	[–]	Stickstoff-Massenanteil
Zweitadsorption (AD2):				
Δt_{AD2}	2	2	[h]	Haltezeit
T_{AD2}^{ein}	23,5	23,5	[°C]	Haltezeittemperatur
$\dot{M}_{AD2}^{V,ein}$	58	58	[g h ⁻¹]	Massenstrom
$y_{AD2,B}^{ein}$	0,674	0,674	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{AD2,N}^{ein}$	0,326	0,326	[–]	Stickstoff-Massenanteil

¹ Dieser Wert entspricht umgerechnet einem Molanteil von 50 %.

Die hier gezeigten Simulationsprozedere entsprechen der experimentellen Versuchsdurchführung mit dem Adsorberprototyp und orientieren sich an übliche Prüfbedingungen für die Typisierung von PKW-Adsorbentien. Es werden zwei unterschiedliche Validierungsstudien durchgeführt, eine mit niedriger (VAL-NSV) und eine mit hoher Spülrate (VAL-HSV). Die Variation des Spülvolumenstroms

dient an der Stelle zur Überprüfung einer möglichen Modelllimitierung hinsichtlich der Abbildung des Sorptionsverhaltens im Festbett.

Prüfzyklen für das gekoppelte Mehrkammermodell

Das Mehrkammermodell des Adsorbers ist unmittelbar mit der Kraftstoffverdampfung im Tank gekoppelt und beinhaltet ebenfalls die Abbildung des Phasenübergangs im PCM. Auf diese Weise ist zum einen die Untersuchung des Sorptionsverhaltens im Adsorber für anwendungsbezogene Betriebsbedingungen wie den SHED-Tests möglich und zum anderen die Realisierung und Bewertung der thermischen Adsorberoptimierung durch Latentwärmespeicher. In der Realität finden die genannten SHED-Tests nach definierten Prüfabläufen an einem Rollenprüfstand statt. Der detaillierte Ablauf dieser Prüfzyklen ist an der Stelle aus Kap. 3.1.2 zu entnehmen. Um diese Betriebsbedingungen im effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodell abbilden zu können, wird nachstehend eine darauf aufbauende Simulationsprozedur definiert. Die numerische Simulation der SHED-Tests wird dabei in fünf charakteristische Abschnitte unterteilt:

1. Einer Vorkonditionierung (VK) bei konstanter Beladung des Adsorbers bis zum Durchbruch für die Herstellung eines Referenzzustandes.
2. Dem nachgeschalteten Running-Loss-Test (RL) als Regenerationsphase mit konstantem Stickstoffvolumenstrom für die Repräsentation der Fahrzyklen am Rollenprüfstand.
3. Einem anschließenden Hot-Soak-Test (HS) zur Nachstellung eines heiß abgestellten Fahrzeuges bei konstanter Temperatur.
4. Den darauffolgenden Vehicle-Soak-Test (VS) in Form einer langen Abkühlungsphase hinsichtlich der Äquilibration des Fahrzeuges.
5. Einem Diurnal-Test (DI), in dem es nach einem definierten Temperaturprofil zu einer temperaturabhängigen Kraftstoffverdampfung im Tank und demnach einer transienten Beladung im Adsorber kommt.

Ein Durchbruch während der Adsorptionsphase wird dadurch charakterisiert, dass der Massenanteil des Adsorptivs (n-Butan) am Adsorberausgang zur Umgebung die Hälfte des Eintrittsmassenanteils mit $y_B^{\text{aus}} = 0,5 y_B^{\text{ein}}$ erreicht. Der Einsatz von PCM kann dabei durch die damit verbundene Effizienzsteigerung im Adsorptionsverhalten zu einer längeren Durchbruchzeit in der VK führen, sodass sich der gesamte Zeitverlauf im SHED-Test um die Durchbruchzeitdifferenz $\Delta t_{\text{VK,dif}}$ verschiebt. Der DI stellt, auf Grund der darin ablaufenden instationären Kraftstoffverdampfung im Tank bei verhältnismäßig hohen Temperaturen einen bedeutenden Prüfzyklus dar. Damit ein vergleichbarer Ausgangszustand beim Start des DI zwischen der Adsorbersimulation ohne und mit PCM möglich ist, wird im Fall ohne PCM der vorherige VS um die Zeitdifferenz aus der VK ($\Delta t_{\text{VK,dif}}$) verlängert. Der Umgebungsdruck ist durchgehend konstant und entspricht im Tank sowie an den Adsorberzuläufen dem Atmosphärendruck mit $p_\infty = p_T = p^{\text{ein}} = 1,013 \text{ bar}$. Die Umgebungstemperatur ist äquivalent zu der Tank- und Adsorberzulaufteperatur ($T_\infty = T_T = T^{\text{ein}}$), die sich je nach Testphase ändern kann. Neben der Zulaufteperatur T^{ein} werden für die Kopplung der Kraftstoffverdampfung im Tank mit der Kraftstoffnachbehandlung im Adsorber ebenfalls der zugeführte dampfförmige Gesamtmassenstrom $\dot{M}^{\text{V,ein}}$ sowie der Adsorptiv-Massenanteil y_B^{ein} benötigt. Das Zusammenspiel dieser Modellparameter ist in Abb. 5.5 verdeutlicht.

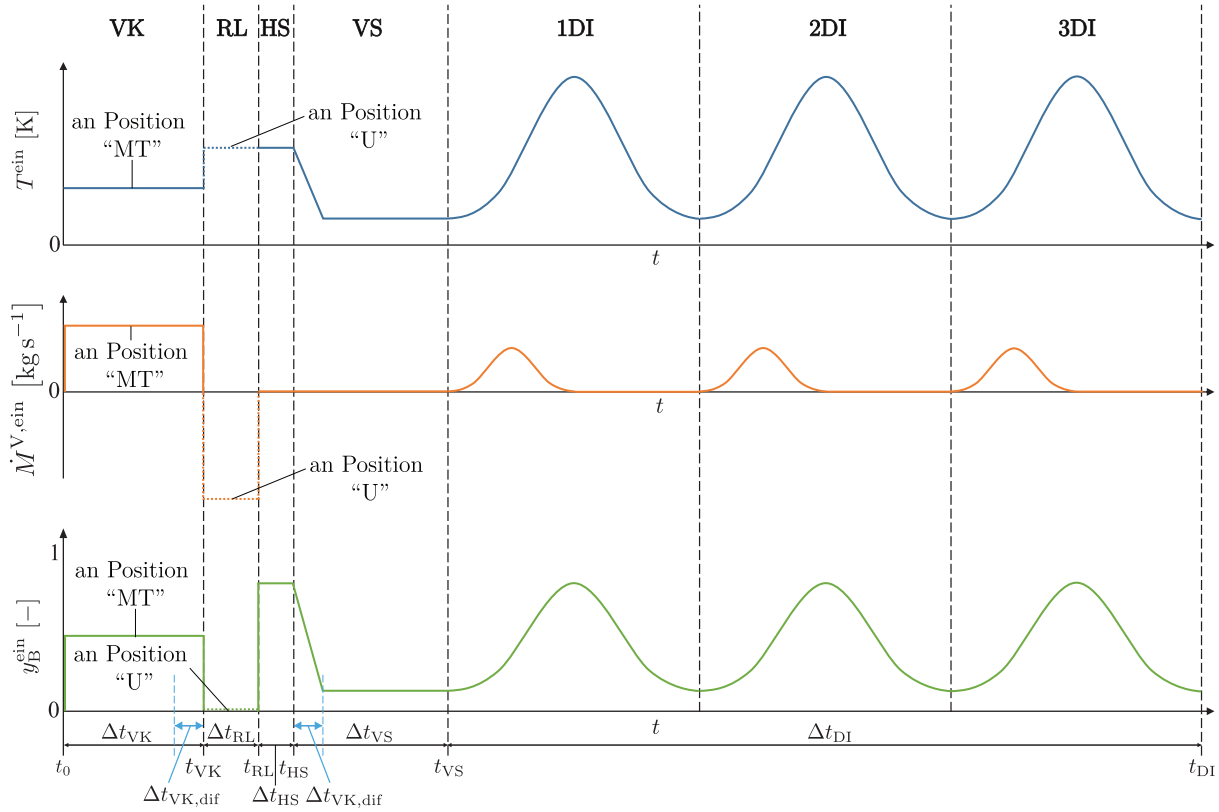


Abbildung 5.5: Schematischer Verlauf der Eingangsparameter für das gekoppelte Mehrkammermodell im SHED-Test an den Positionen Motor-Tank (MT) sowie der Umgebung (U) mit T^{ein} [K] als Eingangstemperatur, $\dot{M}^{\text{V,ein}}$ [kg s^{-1}] als Eingangsmassenstrom sowie $y_{\text{B}}^{\text{ein}}$ [-] als Massenanteil an n-Butan im Eingang in Abhängigkeit von der Zeit t [s]. Hier ist $\Delta t_{\text{VK,dif}}$ die Zeitdifferenz der VK zwischen mit und ohne PCM.

Innerhalb der VK wird der Adsorber am Motor-/Tankanschluss mit einem konstanten Gesamt-massenstrom, bestehend aus n-Butan und Stickstoff, versorgt. Dieser Beladungsprozess findet bei konstanter Temperatur und Konzentration statt. Im Anschluss darauf wird der Adsorber während des RL an dessen Umgebungsanschluss mit einem hohen Volumen- bzw. Massenstrom aus reinem Stickstoff bei konstanter Temperatur gespült. Nach Ende des RL (bzw. zu Beginn des HS) bleibt die Temperatur weiter konstant. In diesem Testabschnitt findet keine weitere Durchströmung des Adsorbers mehr statt, da ab diesem Zustand das Fahrzeug im Realfall heiß abgestellt wird und das Fahrprogramm als beendet gilt. An der Stelle wird näherungsweise ein Gleichgewichtszustand erreicht, wodurch kein weiterer Kraftstoffdampf im Tank generiert wird und der bereits eingestandene Kraftstoffdampf im Kraftstoffbehälter verbleibt. Im anschließenden VS erfolgt eine lange Abkühlung, bis im gesamten System die Starttemperatur des Diurnals erreicht ist. Innerhalb des DI beginnt die eigentliche Kraftstoffdampfproduktion im Tank, sodass es zu einer Beladung im Adsorber kommt. Dieser Adsorptionsprozess fällt deutlich geringer und gleichzeitig wesentlich langsamer aus als in der VK. Dabei ändert sich der zugeführte Massenstrom sowie der dazugehörige Massenanteil des Adsorptivs primär in Abhängigkeit von der Tanktemperatur sowie der Kraftstoffzusammensetzung. Im Wendepunkt des entsprechenden Temperaturverlaufs beginnt die Kraftstoffverdampfung abzunehmen. Ab diesem Zeitpunkt flacht der Temperaturanstieg immer stärker ab, womit kontinuierlich weniger Dampf generiert wird. Nach Erreichen der Maximaltemperatur nimmt der Verlauf der Tanktemperatur ab und der Kraftstoffdampf im Tank beginnt zu kondensieren. Anschließend wird kein weiterer Kraftstoffdampf mehr in den Adsorber zugeführt.

Dabei stellt sich im Realfall zwischen dem Adsorber und Tank eine geringfügige Rückströmung an Umgebungsluft ein. Diese ist nicht Teil des Modells und wird dementsprechend vernachlässigt. Die zur Simulation der vorgestellten SHED-Tests erforderlichen Modellparameter sind in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Tabelle 5.4: Simulationsprozedur für die Abbildung der SHED-Tests in gesetzlichen Prüfsszenarien nach Kap. 3.1.2 (EU-1D, CA-2D, CA-3D) und eines zusätzlichen Worst-Case-Szenarios (WC-3D). Aufgeführt sind die Eintrittsparameter am Motor-/Tankanschluss (MT) sowie dem Umgebungsstutzen (U) des Adsorbers – vgl. Kap. 5.1.1. Nicht-konstante Parameter resultieren aus Funktionen $f()$, die transient und vom Zustand im Tank (T) abhängig sind.

Parameter	Wert				Einheit	Beschreibung
Prüfsszenario	EU-1D	CA-2D	CA-3D	WC-3D		
Vorkonditionierung (VK):						
Δt_{VK}	–	–	–	–	[h]	Beladungszeit ¹
T_{VK}^{ein}	23,5	23,5	23,5	23,5	[°C]	Beladungstemperatur ²
$\dot{M}_{VK}^{V,ein}$	100	100	100	100	[g h ⁻¹]	Beladungsmassenstrom ²
$y_{VK,B}^{ein}$	0,50	0,50	0,50	0,50	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{VK,N}^{ein}$	0,50	0,50	0,50	0,50	[–]	Stickstoff-Massenanteil
Running Loss (RL):						
Δt_{RL}	1	0,7222	1,8056	1	[h]	Spülzeit
T_{RL}^{ein}	20	20	40,6	20	[°C]	Spültemperatur ³
$\dot{V}_{RL}^{V,ein}$	15	15	15	15	[l min ⁻¹]	Spülvolumenstrom ⁴
$y_{RL,B}^{ein}$	0	0	0	0	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{RL,N}^{ein}$	1	1	1	1	[–]	Stickstoff-Massenanteil
Hot Soak (HS):						
Δt_{HS}	1	1	1	1	[h]	Haltezeit
T_{HS}^{ein}	20	20	40,6	20	[°C]	Haltetemperatur
$\dot{M}_{HS}^{V,ein}$	0	0	0	0	[g h ⁻¹]	Massenstrom
$y_{HS,B}^{ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{HS,N}^{ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[–]	Stickstoff-Massenanteil
Vehicle Soak (VS):						
Δt_{VS}	–	–	–	–	[h]	Abkühlzeit ⁵
T_{VS}^{ein}	20	18,3	18,3	20	[°C]	Abkühltemperatur
$\dot{M}_{VS}^{V,ein}$	0	0	0	0	[g h ⁻¹]	Massenstrom
$y_{VS,B}^{ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{VS,N}^{ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T, t)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[–]	Stickstoff-Massenanteil
Diurnal (DI):						
Δt_{DI}	24	48	72	72	[h]	Beladungszeit
T_{DI}^{ein}	$T_T(t)$	$T_T(t)$	$T_T(t)$	$T_T(t)$	[°C]	Beladungstemperatur
$\dot{M}_{DI}^{V,ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[g h ⁻¹]	Beladungsmassenstrom
$y_{DI,B}^{ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[–]	Butan-Massenanteil
$y_{DI,N}^{ein}$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	$f(T_T)$	[–]	Stickstoff-Massenanteil

¹ Vorkonditionierung endet bei definierten Durchbruch sofern $y_B^{aus} = 0,5$ y_B^{ein} erfüllt ist, wobei der Durchbruch mit PCM um die Zeitdifferenz $\Delta t_{VK,dif}$ später ist als ohne PCM.

² Ist vom Gesetzgeber nicht vorgeschrieben und frei wählbar. Gewählt wird ein typischer Wert, der auch zur Adsorbertypisierung im Realfall angesetzt wird.

³ Der Gesetzgeber gibt für das Szenario EU-1D keine definierte Temperatur, sondern einen Temperaturbereich von 20 – 31 °C vor und für CA-2D 20 – 30 °C. Gewählt wird jeweils der kritische Minimalwert bei 20 °C.

⁴ Mittlerer Spülvolumenstrom, der aus Rollenprüfstandsexperimenten ermittelt wird und am Ende des RL die AKZ des Adsorbers aus dem Experiment widerspiegelt.

⁵ Für den Fall mit PCM ist Abkühlzeit $\Delta t_{VS} = 15$ h, ohne PCM wird zum Zweck der Vergleichbarkeit die Zeitdifferenz der VK dazu addiert mit $\Delta t_{VS} = 15$ h + $\Delta t_{VK,dif}$.

5.1.3 Methodik der Mehrphasenmodellierung

Für die Berechnung der Kraftstoffverdampfung im Tank wird stets von einem Phasengleichgewicht ausgegangen, sodass keine örtlichen und zeitlichen Gradienten in den entsprechenden Zustandsgrößen zu bestimmen sind. Im Gegensatz dazu bedarf die mathematische Abbildung des quasi-heterogenen Festbettes sowie des pseudo-homogenen PCM einer Mehrphasenbilanzierung. Die jeweiligen Bilanzsysteme sind aus unterschiedlichen miteinander gekoppelten Phasen aufgebaut und beinhalten orts- sowie zeitabhängige Zustandsgrößen, die für eine Beschreibung der darin ablaufenden physikalischen Prozesse dienen. Des Weiteren ist es erforderlich, im Ein- und Mehrkammermodell des Adsorbers (siehe Kap. 5.1.1) ebenfalls die verbleibenden Einphasensysteme wie die Fluidkammern, Lochbleche und Adsorberwände zu bilanzieren. Dies geschieht äquivalent zu der Mehrphasenbilanzierung, allerdings in vereinfachter Weise. In diesem Fall wird der jeweilige Phasenanteil bzw. die Porosität in den entsprechenden Bilanzgleichungen auf Eins gesetzt. Dabei entfallen in den dazugehörigen Modellgleichungen sämtliche Austauschterme, wodurch sich das Mehrphasenproblem auf das eines Einphasensystems reduziert. Infolgedessen genügt es, die Art und Weise der Modellbildung anhand der komplexeren Mehrphasenmodellierung im Festbett sowie dem PCM aufzuzeigen.

Für eine vollständige physikalisch-mathematische Beschreibung einer Phase k , bzw. auch deren Austausch mit einer Nachbarphase, sind die Zustandsgrößen der Gesamtmasse M , der Komponentenmassen M_i , die Energie E sowie der Impuls P zu bilanzieren. Diese Parameter werden im physikalischen Sinne als Erhaltungsgrößen und die dazugehörigen Bilanzen als Erhaltungsgleichungen bezeichnet. Diese Bezeichnung setzt voraus, dass keine Quellen- oder Senken dieser Zustandsgrößen im Bilanzsystem auftreten dürfen [284]. Dies ist in der Adsorbermodellierung gegeben, da hierbei ein reiner Austausch zwischen unterschiedlichen Phasen betrachtet wird und keine chemische Umsetzung einer Spezies stattfindet. Angesichts dessen bleiben die Zustandsgrößen innerhalb des Bilanzelementes erhalten und es kann im Folgenden von Erhaltungsgrößen bzw. Erhaltungsgleichungen gesprochen werden. Für die Herleitung der Erhaltungsgleichungen in Mehrphasensystemen sind im Wesentlichen vier unterschiedliche Bilanzierungsmethoden auswählbar, die sich alle ineinander umrechnen lassen und damit äquivalent zueinander sind. Dazu zählen bspw. integrale Bilanzierungsmethoden eines finiten Elementes (Bilanzen in Kontinua). Darin kann das finite Element entweder als im Raum fixiert oder mit der Phase bewegt modelliert werden. Zum anderen gibt es die Möglichkeit differenzielle Bilanzen aufzustellen. In diesem Fall werden die Phasen als infinitesimal kleines Volumenelement betrachtet, das wiederum entweder konstant im Ort oder mit der Phase bewegt ist. Integrale Bilanzen sind vorzugsweise einzusetzen, wenn primär für das zu modellierende System die Ein- und Ausgangsgrößen von Interesse sind. Um die Gradienten der einzelnen Zustandsgrößen innerhalb einer Phase berechnen zu können, ist es erforderlich, differenzielle Bilanzmethoden zu verwenden [285]. Zudem sind differenzielle Bilanzen gerade für die Kopplung multiphysikalischer Phänomene von entscheidender Bedeutung, in denen ein Austausch an der Phasengrenze zwischen zwei Phasen stattfindet. Dies entspricht der Modellierungsweise für das Adsorberfestbett sowie dem PCM, sodass zur vorliegenden Modellierung differenzielle Bilanzen im fixierten Raum gewählt werden. Aus der differenziellen Bilanzierung resultieren Erhaltungsgleichungen in Form von partiellen Differenzialgleichungen (PDG), die in einem partiellen Differenzialgleichungssystem (PDGS) zusammengefasst werden. Die grundlegende verfahrenstechnische Methodik einer Formulierung skalarer und vektorieller Erhaltungsgleichungen für die Bilanzierung von Mehrphasensystemen ist im Anhang C.2 im Detail beschrieben und dort zu entnehmen.

5.2 Modellierung der Kraftstoffverdampfung

Im vorliegenden Abschnitt wird ein Kraftstoffverdampfungsmodell erstellt, das die Ermittlung der Produktion an Kraftstoffdampf im Tank für technisch relevante Betriebsbedingungen in PKW ermöglicht. Der Verdampfungsprozess basiert dabei auf der Berechnung des VLE für Mehrkomponentengemische anhand realer Fluidmodelle. Die Gasphase des Tanks besteht aus Kraftstoffdampf (K) und Inertgas (I), deren Zusammensetzung sich zeitlich und in Abhängigkeit von der Temperatur sowie dem Volumen im Tank ändern kann. Hierdurch ist eine Berechnung der transienten Kraftstoffverdampfung für unterschiedliche Tankgeometrien und beliebige Temperaturprofile möglich. Nachfolgend wird zuerst der Modellaufbau mit den dazugehörigen Annahmen beschrieben und im Anschluss darauf erfolgt die mathematische Formulierung des Kraftstoffverdampfungsmodells.

5.2.1 Modellcharakteristik des Kraftstoffverdampfungsmodells

Die Ergebnisse des Kraftstoffverdampfungsmodells stellen gleichzeitig die Eingangsgrößen für den direkt mit dem Tank verbundenen Adsorber dar. Im Vorfeld sind allerdings bestimmte Modell-Input-Parameter erforderlich. Die dazugehörige Modellstruktur ist in Abb. 5.6 veranschaulicht.

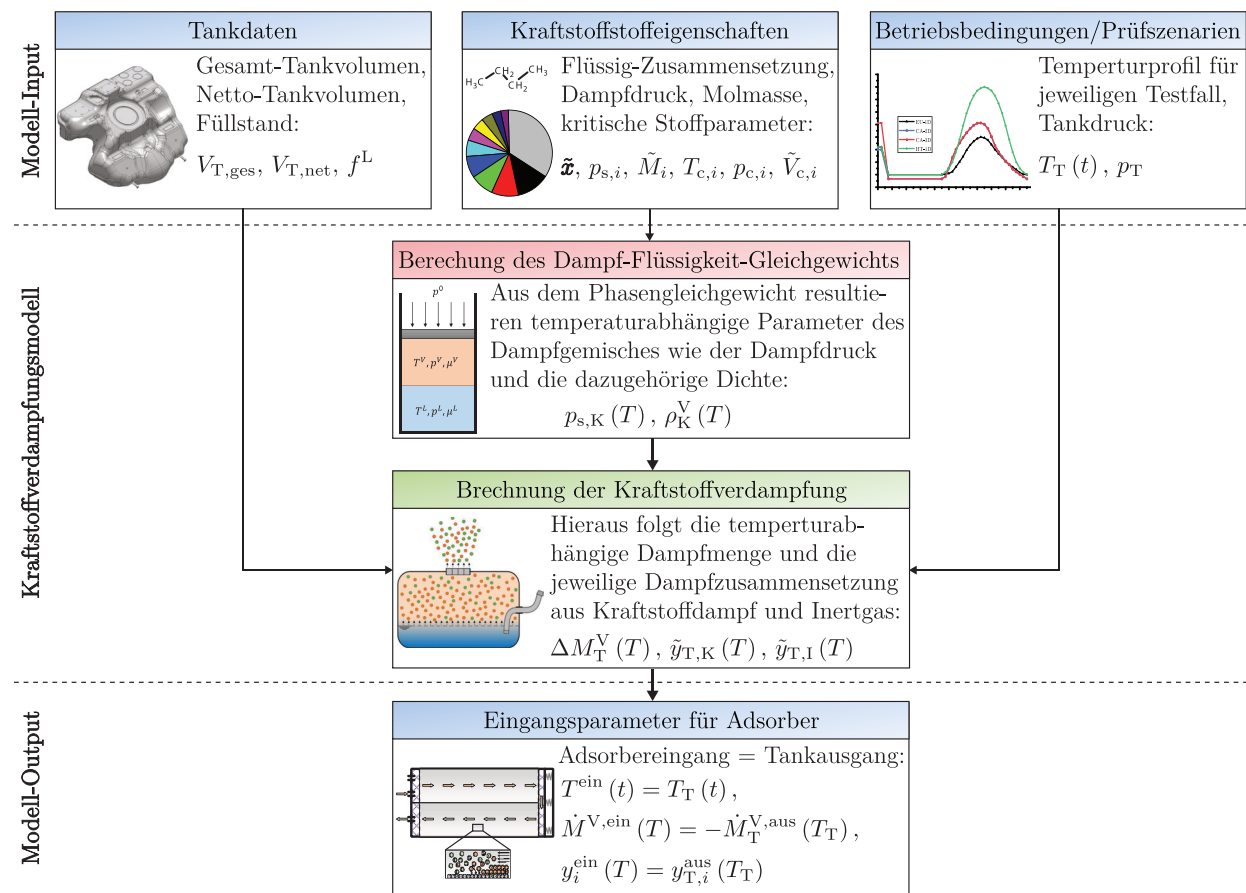


Abbildung 5.6: Struktur des Kraftstoffverdampfungsmodells.

Die Menge an Kraftstoffdampf im Tank wird durch das darin enthaltene Gasvolumen bestimmt. Dazu ist die Kenntnis des gesamten Tankvolumens $V_{T,ges}$ sowie des Füllstandes $f^L [-]$ notwendig. Ist dieses nicht vollständig nutzbar, so bedarf es zusätzlich der Angabe des entsprechenden Nettotankvolumens $V_{T,net}$. Durch die Auswahl der zu untersuchenden Prüfzenarien mit den dazugehörigen Betriebsbedingungen werden gleichzeitig der instationäre Temperaturverlauf im Tanksystem sowie der Tankdruck vorgegeben. Je nach Kraftstoffsystem kann dabei die Kraftstoffverdunstung im Tank unterschiedlich ausfallen. Um den Verdampfungsprozess möglichst realistisch abzubilden, sind dazu geeignete Modellkraftstoffe mit den entsprechenden thermodynamischen Stoffdaten erforderlich. Dazu zählen primär die Kraftstoffzusammensetzung in der flüssigen Phase, die in Form des Flüssigkeitsmassenanteils charakterisiert werden kann sowie die Reinstoffdampfdrücke, Molmassen und schließlich auch die kritischen Stoffdaten der jeweiligen Spezies. Hierzu werden, je nach Prüfzenario, unterschiedliche Modellkraftstoffe eingesetzt. Diese sind in Kap. 4.1.2 definiert. Beispielsweise wird für die SHED-Tests nach CARB (CA-2D, CA-3D) der Modellkraftstoff CA-TK bestehend aus 36 Spezies verwendet, der insgesamt 91,7 % des Realkraftstoffes abbildet – vgl. Kap. 5.1.2. Im EU-Fall (EU-1D) sowie dem Worst-Case-Szenario (WC-3D) wird der Modellkraftstoff EU-TK genutzt, der aus 61 Spezies aufgebaut ist und im Massenanteil 90,74 % des realen Prüfkraftstoffes entspricht. Anhand dieser Stoffeigenschaften kann das VLE berechnet werden, das unabhängig von der Tankgeometrie oder dem Ablauf der Prüfzenarien ist. Dieses wird anhand der Gleichgewichtsbedingung für reale Fluide gelöst. Die Beschreibung der Gasphase erfolgt anhand einer kubischen EOS nach *Peng & Robinson*. Für die Modellierung der Flüssigkeitsphase wird ein G^E -Ansatz in Form einer Gruppenbeitragsmethode nach UNIFAC eingesetzt. Die Beschreibung dieser realen Fluidmodelle ist aus Kap. 3.3.2 zu entnehmen. Die VLE-Berechnung liefert als Ergebnis temperaturabhängige Größen für das Kraftstoffdampfgemisch in Form des Kraftstoffdampfdruckes $p_{s,K}(T)$ sowie der dazugehörigen Dichte $\rho_K^V(T)$. Da diese Stoffparameter eine Funktion der Temperatur darstellen, kann anschließend über die EOS der Dampfphase die generierte Gesamtkraftstoffdampfmenge im Tank $\Delta M_T^V(T_T)$ für das jeweilige transiente Temperaturprofil $T_T(t)$ der einzelnen Testfälle ermittelt werden. Zusammen mit dem Gasvolumen im Tank lässt sich darauf aufbauend der temperaturabhängige Massenanteil an Kraftstoffdampf $y_{T,K}(T)$ sowie des Inertgases $y_{T,I}(T)$ ermitteln.

Nachdem die generierte Dampfmenge, die Tanktemperatur und die einzelnen Massenanteile des Dampfgemisches bekannt sind, stehen gleichzeitig die Eintrittsparameter bzw. Zulauf-Randbedingungen am Motor-/Tankanschluss des Adsorbers fest. Durch die zeitliche Differentiation der Dampfmasse lässt sich simultan zum Verdampfungsvorgang im Tank der in den Adsorber zugeführte Dampfmassenstrom ($\dot{M}^{V,ein} = -\dot{M}_T^{V,aus}$) berechnen.

5.2.2 Modellannahmen im Kraftstoffverdampfungsmodell

Für die Herleitung des Kraftstoffverdampfungsmodells müssen bestimmte Modellannahmen getroffen werden, die für eine hinreichend genaue Abbildung der Kraftstoffverdampfung im Tank gerechtfertigt sind. Folgende Vereinfachungen werden dazu angesetzt:

► Betriebsbedingungen

Der Tankdruck ist im offenen Tanksystem konstant und entspricht dem Atmosphärendruck ($p_T = p_\infty = 1,013 \text{ bar}$). Dies gilt analog für die Tanktemperatur ($T_T = T_\infty$). Zudem wird eine homogene Temperaturverteilung im gesamten Tanksystem betrachtet. Alternativ ist der Tank mit einem PDGS hinsichtlich der Massen-, Energie- und Impulsbilanz zu lösen. Angesichts

der vorgegebenen langsamen Temperaturänderungen innerhalb der SHED-Tests lässt sich die Vereinfachung einer homogenen Tank- und Umgebungstemperatur im offenen Tanksystem rechtfertigen. Auf diese Weise wird gleichzeitig der kritische Fall einer Kraftstoffverdampfung mit maximalem Temperaturniveau repräsentiert.

► VLE und Verdampfungsprozess

Nach jeder infinitesimalen Temperaturänderung stellt sich unmittelbar danach das VLE ein. Die Gasphase liegt dabei im gesättigten Zustand vor, sodass der Partialdruck des Kraftstoffes stets dem Kraftstoffsättigungsdruck entspricht. Aus der Differenz der Dampfmengen im Tank zwischen zwei Gleichgewichtszuständen unterschiedlicher Temperatur berechnet sich für diese Temperaturänderung die generierte Dampfmenge.

► Zusammensetzung

Im Realfall liegt im Tank als Inertgas Luft vor. Für das Modell wird hierzu Stickstoff gewählt, da dieser ein Hauptbestandteil der Luft ist und deren Eigenschaften damit ausreichend reproduziert. Da sich das Inertgas nicht im flüssigen Kraftstoff löst, kann die Gasphase im Tank in ein Zweikomponentengemisch aus Kraftstoffdampf (beinhaltet alle einzelnen Kraftstoffspezies) und Stickstoff zusammengefasst werden. Da die Zusammensetzung des flüssigen Kraftstoffes durch die hohe Anzahl an schwersiedenden Spezies dominiert wird und diese im zu betrachtenden Temperaturbereich von ca. 18 – 42 °C nur im begrenzten Maße verdampfen, wird an der Stelle für die Berechnung des VLE die Flüssigkeitszusammensetzung näherungsweise als konstant angenommen.

5.2.3 Berechnung des Phasengleichgewichtes

Die Berechnung des VLE mehrkomponentiger Kraftstoffsysteme basiert auf den theoretischen Grundlagen aus Kap. 3.3.1 und den darin vorgestellten formalen Beziehungen für die Abbildung realer Fluide. Ausgangspunkt der VLE-Berechnung ist die allgemeine Gleichgewichtsbedingung der Isofugazität eines geschlossenen Systems (vgl. Gl. (3.16)) mit

$$\varphi_i^V(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) \tilde{y}_i = \gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) \tilde{x}_i \varphi_i^{*,L}(T, p). \quad (5.1)$$

Damit das Phasengleichgewicht ermittelt werden kann, ist die Kenntnis des Fugazitätskoeffizienten der Dampfphase $\varphi_i^V(T, p, \tilde{\mathbf{y}})$, des Aktivitätskoeffizienten der Flüssigkeitsphase $\gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}})$ sowie des Reinstofffugazitätskoeffizienten der Flüssigkeit $\varphi_i^{*,L}(T, p)$ erforderlich. Diese Stoffparameter sind von der molaren Zusammensetzung der jeweiligen Phase, der Temperatur und des Drucks abhängig. Da zu Beginn der Gleichgewichtsberechnung bei gegebener Flüssigkeitszusammensetzung $\tilde{\mathbf{x}}$ die Damp fzusammensetzung $\tilde{\mathbf{y}}$ unbekannt ist, kann das Phasengleichgewicht nur iterativ gelöst werden. Der hierzu erforderliche Lösungsalgorithmus wird im weiteren Verlauf des Abschnitts vorgestellt. Hierzu sind zunächst die dazu relevanten Modellgleichungen aufzustellen. Im ersten Schritt wird der Reinstofffugazitätskoeffizient der Flüssigkeit gemäß Gl. (3.23) durch

$$\varphi_i^{*,L}(T, p) = \frac{p_{s,i}(T)}{p} \varphi_{s,i}^*(T) \Gamma_i^{*,L}(T, p) \quad (5.2)$$

in Abhängigkeit des Reinstofffugazitätskoeffizienten im gesättigten Zustand $\varphi_{s,i}^*(T)$ und der dimensionslosen *Poynting*-Korrektur für die Flüssigkeitsphase $\Gamma_i^{*,L}(T, p)$ sowie des Reinstoffdampfdruckes

$p_{s,i}(T)$ approximiert. Dabei wird angenommen, dass die Kompression des molaren Reinstoffvolumens der Flüssigkeit \tilde{V}_i^L vernachlässigt werden kann. Ein entscheidender Parameter hinsichtlich der Berechnung des Phasengleichgewichtes ist die Gleichgewichtskonstante $K_i^{\text{GG}} [-]$, die eine Umrechnung des molaren Flüssigkeitsanteils \tilde{x}_i einer Komponente i in den dazugehörige Molanteil der Dampfphase \tilde{y}_i erlaubt. Definiert ist die Gleichgewichtskonstante als Verhältnis des Molanteils der Dampfphase zur Flüssigkeitsphase. Diese lässt sich durch das Einsetzen der Beziehung aus Gl. (5.2) in die Gleichgewichtsbedingung aus Gl. (5.1) wie folgt schreiben:

$$K_i^{\text{GG}} = \frac{\tilde{y}_i}{\tilde{x}_i} = \frac{\gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) \Gamma_i^{*,L}(T, p) \varphi_{s,i}^*(T) p_{s,i}(T)}{\varphi_i^V(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) p} \quad (5.3)$$

Für die Ermittlung von K_i^{GG} sind mathematische Beziehungen einzelner nichtlinearer Stoffparameter der rechten Seite von Gl. (5.3) notwendig. Darin lässt sich lediglich der Reinstoffdampfdruck über eine einfache algebraische Funktion bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird hierzu die mehrfach bestätigte empirische Modellgleichung nach *Wagner* gemäß Gl. (3.28) verwendet, die bereits bzgl. der Kraftstoffverdampfungstheorie in Kap. 3.3.3 beschrieben wurde. Wie in Kap. 3.3.2 erläutert, bedarf die Bestimmung der restlichen phasenspezifischen Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten sowie der *Poynting*-Korrektur die Lösung einer EOS für die Dampfphase und eines G^{E} -Ansatzes für die Flüssigkeit. Die dazugehörigen Modellgleichungen werden in den nachfolgenden Teilabschnitten ausformuliert. Alle hierzu relevanten Stoffwerte der gewählten Kraftstoffsysteme sind in Tab. D.2 zusammengefasst und können alternativ aus dem VDI-Wärmeatlas [153] entnommen werden.

Modellierung der Dampfphase

Die Modellierung der Dampfphase wird über eine dreiparametrische kubische EOS nach *Peng & Robinson* [159] realisiert, die bereits in Kap. 3.3.2 als geeignete EOS für Kraftstoffdämpfe vorgestellt wurde. In druckexpliziter Form schreibt sich die PR-EOS äquivalent zu Gl. (3.18) mit

$$p(T, V, \tilde{\mathbf{y}}) = \underbrace{\frac{\tilde{R}T}{\tilde{V}^V - b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}})}}_{\text{repulsiver Term}} - \underbrace{\frac{a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}})}{\tilde{V}^V (\tilde{V}^V + b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}})) + b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}) (\tilde{V}^V - b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}))}}_{\text{attraktiver Term}}. \quad (5.4)$$

Die PR-EOS setzt sich aus einem repulsiven und attraktiven Term zusammen. Das molare Eigenvolumen $b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}})$ der Gasphase wird aus der Summe der einzelnen molaren Eigenvolumen gebildet:

$$b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}) = \sum_{i=1}^{N_K} \tilde{y}_i b_i^{\text{PR}} \quad (5.5)$$

Das stoffspezifische molare Eigenvolumen berechnet sich aus einer empirischen Gleichung in Abhängigkeit von der kritischen Temperatur $T_{c,i}$ und des kritischen Druckes $p_{c,i}$ nach

$$b_i^{\text{PR}} = 0,07780 \left(\frac{\tilde{R} T_{c,i}}{p_{c,i}} \right). \quad (5.6)$$

Der Kohäsionsdruck $a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}})$ ist nicht nur stoff-, sondern auch temperaturabhängig und kann gemäß der Mischungsregel in Form der Ein-Fluid-Theorie [149] mit

$$a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}}) = \sum_{i=1}^{N_K} \sum_{j=1}^{N_K} \tilde{y}_i \tilde{y}_j a_{i,j}^{\text{PR}}(T). \quad (5.7)$$

bestimmt werden. Ferner folgt für den asymmetrischen gemischten Attraktionsparameter die Gleichung

$$a_{i,j}^{\text{PR}}(T) = \left(1 - k_{i,j}^{\text{M}}\right) \sqrt{a_{i,i}^{\text{PR}}(T) a_{j,j}^{\text{PR}}(T)}. \quad (5.8)$$

Dieser beinhaltet einen empirischen binären Mischungsparameter $k_{i,j}^{\text{M}}$ [–], der dazu dient die Abweichungen des Realverhaltens aus dem Experiment zu der Modellgleichung einer EOS anzupassen. Bei schwachen molekularen Wechselwirkungen, wie es in verdünnten Gasen der Fall ist, geht dieser Korrekturfaktor gegen Null. Andernfalls werden hierzu entsprechend der Gemischthermodynamik unterschiedlichste Ansätze angewendet [162–164, 286]. Eine weitestgehend bestätigte Form [162, 165] ist dabei der temperaturunabhängige Ansatz nach *Chueh & Prausnitz* [287] mit

$$k_{i,j}^{\text{M}} = 1 - 8 \left(\frac{(\tilde{V}_{c,i}^{\text{V}})^{1/6} (\tilde{V}_{c,j}^{\text{V}})^{1/6}}{(\tilde{V}_{c,i}^{\text{V}})^{1/3} + (\tilde{V}_{c,j}^{\text{V}})^{1/3}} \right). \quad (5.9)$$

Darin ist als einzige Stoffgröße das kritische molare Volumen $\tilde{V}_{c,i}$ [m³ mol^{–1}] enthalten. Die symmetrischen Attraktionsparameter folgen aus einer empirischen Gleichung nach

$$a_{i,i}^{\text{PR}}(T) = 0,45724 \left(\frac{(\tilde{R} T_{c,i})^2}{p_{c,i}} \right) \tau_i(T). \quad (5.10)$$

Hierbei resultiert der temperaturabhängige Korrekturfaktor $\tau_i(T)$ [Pa m⁶] aus einem modifizierten Term nach *Melhem et al.* [288], der wie folgt definiert ist:

$$\tau_i(T) = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega_i(T) - 0,26992\omega_i(T)^2 \right) \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (5.11)$$

Mit Kenntnis der reduzierten Temperatur $T_{r,i} = T/T_{c,i}$ und dem azentrischen Faktor

$$\omega_i(T) = -1 - \log \left(\frac{p_{s,i}(T)}{p_{c,i}} \right)_{T/T_{c,i}=0,7} \quad (5.12)$$

lässt sich der genannte Korrekturfaktor bestimmen. Der azentrische Faktor ω_i [–] stellt eine stoffspezifische Kenngröße für die Abschätzung des Dampfdruckverhaltens dar [153].

Um den gesuchten Fugazitätskoeffizient der Dampfphase zu berechnen, ist es vorteilhaft zunächst die beiden stoffspezifischen Modellparameter aus Gl. (5.5) und Gl. (5.7) in eine dimensionslose Form (vgl. Gl. (3.19)) zu übertragen:

$$A^{\text{PR}}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{p}{(\tilde{R} T)^2} a^{\text{PR}}(T, \tilde{\mathbf{y}}) \quad \text{und} \quad B^{\text{PR}}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{p}{(\tilde{R} T)^2} b^{\text{PR}}(\tilde{\mathbf{y}}) \quad (5.13)$$

Ferner ist auch die Bestimmung des Realgasfaktors notwendig. Dieser ergibt sich durch Einsetzen der PR-EOS in die Definition des Realgasfaktors aus Gl. (3.12) mit anschließenden mathematischen

Umformungen und Substitutionen zu

$$\begin{aligned} Z^{\text{PR}^3} - (1 - B^{\text{PR}}) Z^{\text{PR}^2} + (A^{\text{PR}} - 2B^{\text{PR}} - 3B^{\text{PR}^2}) Z^{\text{PR}} \\ - (A^{\text{PR}} B^{\text{PR}} - B^{\text{PR}} - B^{\text{PR}^2} - B^{\text{PR}^3}) = 0. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Der Realgasfaktor stellt eine kubische Funktion dar. In Bezug auf die Lösung dieses Polynoms dritten Grades kann die analytische *Cardan*-Formel verwendet werden. Die analytische Berechnung des Realgasfaktors bzw. der Dichte ist ein entscheidender Vorteil kubischer EOS. In anderen EOS wie der Virialgleichung muss der Realgasfaktor iterativ gelöst werden. Das Nullstellenproblem der PR-EOS kann je nach Zusammensetzung, Temperatur und Druck drei reelle Lösungswerte ergeben. Physikalisch gesehen sind nur zwei Lösungswerte richtig, wodurch im Zweiphasengebiet der Minimalwert der Gasphase und der Maximalwert der Flüssigkeitsphase zuzuordnen ist. Werte dazwischen sind physikalisch inkorrekt und können ignoriert werden [149, 159]. Befindet man sich (z. B. im reinen Dampf) außerhalb des Zweiphasengebietes, so gibt es nur eine reelle Lösung. Durch Einsetzen der druckexpliziten Form der PR-EOS aus Gl. (5.4) in die Definitionsgleichung des Fugazitätskoeffizienten aus Gl. (3.10) folgt zusammen mit dem Realgasfaktor aus Gl. (5.14) sowie den dimensionslosen Stoffparametern aus Gl. (5.13) der Fugazitätskoeffizient der Dampfphase zu

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^{\text{V}}(T, p, \tilde{\mathbf{y}}) = \frac{B_i^{\text{PR}}}{B^{\text{PR}}} (Z^{\text{PR}} - 1) - \ln (Z^{\text{PR}} - B^{\text{PR}}) \\ - \frac{A^{\text{PR}}}{\sqrt{8} B^{\text{PR}}} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^{N_K} \tilde{y}_j A_{i,j}^{\text{PR}}}{A^{\text{PR}}} - \frac{B_i^{\text{PR}}}{B^{\text{PR}}} \right) \ln \left[\frac{Z^{\text{PR}} + (1 + \sqrt{2}) B^{\text{PR}}}{Z^{\text{PR}} + (1 - \sqrt{2}) B^{\text{PR}}} \right]. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Für die Ermittlung des gesättigten Reinstofffugazitätskoeffizienten $\varphi_{s,i}^*(T)$ vereinfacht sich Gl. (5.15) durch Ersetzen des Druckes mit dem Dampfdruck ($p \equiv p_{s,i}$). Gleichzeitig entfallen infolge der Reinstoffbedingung alle Mischungsterme, sodass der gesättigte Reinstofffugazitätskoeffizient eine rein temperaturabhängige Funktion darstellt. Mit Kenntnis des Realgasfaktors (nach Lösung von Gl. (5.14)) und der Gesamtmolmasse, die sich mit

$$\tilde{M} = \sum_i^{N_K} \tilde{y}_i \tilde{M}_i \quad (5.16)$$

aus den Anteilen allen Gasspezies berechnet, kann abschließend die reale Dampfdichte bestimmt werden (vgl. Gl. (3.12)):

$$\rho^{\text{V}}(T) = \frac{p \tilde{M}}{Z^{\text{PR}} \tilde{R} T} \quad (5.17)$$

Die Gasdichte ist neben dem Dampfdruck die entscheidende Größe zur Modellierung der Kraftstoffverdampfung.

Modellierung der Flüssigkeitsphase

Die Abbildung der Flüssigkeitsphase erfordert die Bestimmung des dazugehörigen Aktivitätskoeffizienten sowie der *Poynting*-Korrektur. Im ersten Schritt werden die Modellgleichungen für die

Ermittlung der *Poynting*-Korrektur aufgestellt und abschließend das Gleichungssystem für den Aktivitätskoeffizienten formuliert. Die *Poynting*-Korrektur lässt sich unter Annahme einer inkompressiblen Flüssigkeit aus Gl. (3.24) durch folgenden Ausdruck schreiben:

$$\Gamma_i^{*,L}(T, p) = \exp \left(\frac{\tilde{V}_i^L(T)}{\tilde{R}T} (p - p_{s,i}(T)) \right) \quad (5.18)$$

Das darin enthaltene partielle Molvolumen der Flüssigkeit kann für einfache Gemische entweder über die Lösung einer EOS bestimmt werden oder für komplexe Gemische wie den flüssigen Kraftstoff vorzugsweise durch eine geeignete empirische Korrelationsgleichung. Ein besonders vorteilhafter Modellansatz ist an der Stelle die von *Spencer & Danner* [168] entwickelte Korrelationsgleichung, die sich allein aus kritischen Stoffdaten ermitteln lässt und auf der *Rackett*-Formel [167] basiert. Diese lautet

$$\tilde{V}_i^L(T) = \frac{\tilde{R}T}{p_{c,i}} \left(Z_i^{\text{Ra}}(T) \right)^{[1+(1-T_{r,i})]^{2/7}} \quad (5.19)$$

Dabei wird der *Rackett*-Realgasfaktor über folgenden empirischen Ansatz beschrieben:

$$Z_i^{\text{Ra}}(T) = 0,29056 - 0,08775 \omega_i(T) \quad (5.20)$$

Die zweite erforderliche Größe hinsichtlich der Beschreibung des Phasengleichgewichtes ist der Aktivitätskoeffizient. Im Zuge der Auswahl eines geeigneten G^E -Ansatzes für die Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten für Kraftstoffsysteme wurde in Kap. 3.3.2 die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC nach *Fredenslund et. al* [171] ausgewählt und die dazugehörigen theoretischen Grundlagen erläutert. Nach dem UNIFAC-Ansatz setzt sich der Aktivitätskoeffizient aus einem kombinatorischen und residualen Anteil zusammen:

$$\ln \gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) = \ln \gamma_i^{\text{L,kom}}(\tilde{\mathbf{x}}) + \ln \gamma_i^{\text{L,res}}(T, \tilde{\mathbf{x}}) \quad (5.21)$$

Dabei ist der kombinatorische Teil von der Struktur der einzelnen Molekülgruppen abhängig. Daneben berücksichtigt der residuale Anteil auch die temperaturabhängigen Wechselwirkungsenergien der Strukturgruppen untereinander. Beide Terme sind im UNIFAC-Modell [171] definiert. Der Aktivitätskoeffizient aus Gl. (5.21) lässt formal auch über die nach *Sørensen et al.* im VDI-Wärmeatlas [153] vorgeschlagene Formulierung mit

$$\ln \gamma_i^L(T, \tilde{\mathbf{x}}) = 1 - C_i^{\text{UF}} + \ln C_i^{\text{UF}} + D_i^{\text{UF}} \left[1 - \ln E_i^{\text{UF}} - 5 \left(1 - \frac{C_i^{\text{UF}}}{E_i^{\text{UF}}} + \ln \left(\frac{C_i^{\text{UF}}}{E_i^{\text{UF}}} \right) \right) \right] - \sum_j^{N_G} \left(F_j^{\text{UF}} \frac{G_{j,i}^{\text{UF}}}{H_j^{\text{UF}}} - J_{j,i}^{\text{UF}} \ln \left(\frac{G_{j,i}^{\text{UF}}}{F_j^{\text{UF}}} \right) \right) \quad (5.22)$$

bestimmen. Die dazugehörigen Modellparameter werden dabei durch einen Satz an algebraischen Formeln berechnet. Diese lassen sich mit

$$C_i^{\text{UF}}(\tilde{\mathbf{x}}) = \frac{K_i^{\text{UF}}}{\sum_k^{N_K} K_k^{\text{UF}} \tilde{x}_k} \quad (5.23)$$

$$K_i^{\text{UF}} = \sum_j^{N_G} \gamma_j^{(i)} J_j^{\text{UF}} \quad (5.24)$$

und weiter aus

$$D_i^{\text{UF}} = \sum_j^{N_G} \mathcal{R}_j^{(i)} M_j^{\text{UF}} \quad (5.25)$$

$$E_i^{\text{UF}} = \frac{D_i^{\text{UF}}}{\sum_k^{N_K} D_k^{\text{UF}} \tilde{x}_k} \quad (5.26)$$

$$F_j^{\text{UF}}(\tilde{\mathbf{x}}) = \sum_k^{N_K} J_{j,k}^{\text{UF}} \tilde{x}_k \quad (5.27)$$

$$J_{j,i}^{\text{UF}} = E_j^{\text{UF}} \mathcal{R}_j^{(i)} \quad (5.28)$$

$$G_{j,i}^{\text{UF}}(T) = \sum_m^{N_G} J_{m,i}^{\text{UF}} N_{m,j}^{\text{UF}}(T) \quad (5.29)$$

$$N_{m,j}^{\text{UF}}(T) = \exp\left(-\frac{O_{m,j}^{\text{UF}}}{T}\right) \quad (5.30)$$

$$H_j^{\text{UF}}(\tilde{\mathbf{x}}) = \sum_k^{N_K} G_{j,k}^{\text{UF}} \tilde{x}_k \quad (5.31)$$

zusammenstellen. Im hier aufgeführten Gleichungssystem werden mit den Indizes i und k die einzelnen Komponenten beschrieben, die in einem Gemisch mit einer Gesamtkomponentenanzahl N_K vorkommen. Die Indizes j und m stellen einen Laufindex für die Strukturgruppen einer Spezies dar, deren maximale Anzahl an Strukturgruppen mit N_G definiert ist. Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten erfordert die Kenntnis von vier Stoffparametern. Der erste \mathcal{R}_j [–] gibt die Anzahl an Strukturgruppen des Typs j wieder, der Parameter L_j^{UF} stellt den reduzierten Volumenanteil der Strukturgruppe j dar, wobei der dritte Parameter M_j^{UF} dem dazugehörigen Oberflächenanteil entspricht. Die letzte Variable $O_{m,j}^{\text{UF}}(T)$ [K] ist temperaturabhängig und wird als Wechselwirkungsparameter bezeichnet, der eine Wechselwirkung zwischen den Strukturgruppen m und j widerspiegelt. Alle genannten Modellkoeffizienten sind für die zu betrachtenden Modellkraftstoffe (vgl. Kap. 4.1.2) aus dem VDI-Wärmeatlas [153] entnommen.

Algorithmus und Output der VLE-Berechnung

Ausgangspunkt der VLE-Berechnung ist die Kenntnis der Flüssigkeitszusammensetzung in Form des Mol- oder Massenanteils. Mit der Näherung einer konstanten Flüssigkeitszusammensetzung für den gegebenen Temperaturbereich können für verschiedene Temperaturen die dazugehörigen Eigenschaften der Dampfphase im geschlossenen System berechnet werden – vgl. Kap. 5.2.2. Zu Beginn der Bestimmung des Phasengleichgewichtes ist die Dampfzusammensetzung allerdings unbekannt, sodass hierzu ein iteratives Lösungsverfahren durchzuführen ist. Für jede Temperatur wird ein neues VLE ermittelt, daher ist eine zusätzliche Iterationsschleife für die Temperatur erforderlich. Der genaue Lösungsalgorithmus wird im Folgenden anhand Abb. 5.7 beschrieben.

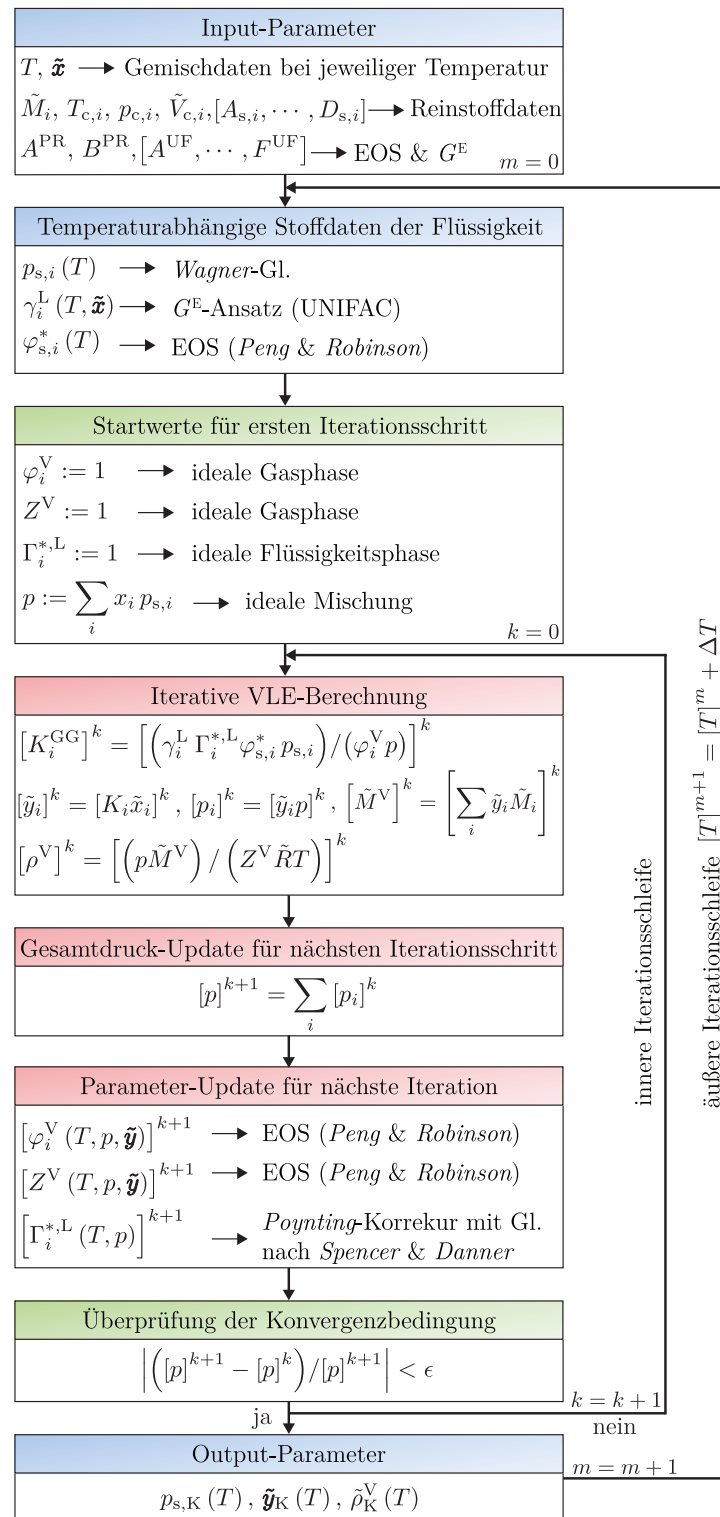


Abbildung 5.7: Algorithmus zur Berechnung des VLE realer Fluide für verschiedene Temperaturen und des daraus resultierenden Dampfdruckes sowie weiterer Stoffdaten des Kraftstoffgemisches.

Der vorliegende Algorithmus wird mit der Programmierungsumgebung MATLAB (R2014a) umgesetzt. Dazu sind als Modell-Input neben der Flüssigkeitszusammensetzung $\tilde{\mathbf{x}}$ sowie der aktuellen Temperatur zusätzlich die thermodynamischen Reinstoffdaten (Molmassen, kritische Größen, Dampfdruck-Modellkoeffizienten etc.) erforderlich. Hinzu kommen die Modellparameter für die Abbildung der realen Fluide aus der PR-EOS bzw. dem G^{E} -Ansatz nach UNIFAC. Die Laufvariable für die Aktua-

lisierung der Temperatur wird mit m und die zur iterativen Dampfdruckberechnung mit k deklariert. Im ersten Schritt ($m = 0$) können alle von der Zusammensetzung der Dampfphase $\tilde{\mathbf{y}}$ und des Gesamtdruckes p unabhängigen Größen wie die Reinstoffdampfdrücke $p_{s,i}$, der Aktivitätskoeffizient γ_i^L sowie der Reinstofffugazitätskoeffizient im Sättigungszustand $\varphi_{s,i}^*$ berechnet werden. Anschließend sind als Startwerte der Gasfugazitätskoeffizient φ_i^V , der dazugehörige Realgasfaktor Z^V und die *Poynting*-Korrektur $\Gamma_i^{*,L}$ der Flüssigkeitsphase erforderlich. Diese Parameter stellen theoretisch eine Funktion von p oder $\tilde{\mathbf{y}}$ dar, die jedoch in diesem Schritt noch unbekannt sind. Hierzu empfiehlt es sich, diese Größen auf den Wert Eins zu setzen und folglich von einer idealen Mischung idealer Fluide auszugehen. Ferner wird der Startwert für den Druck entsprechend dem *Raoult'schen* Gesetz über die Summe der Reinstoffdampfdrücke ermittelt, die mit den molaren Flüssigkeitsanteilen \tilde{x}_i gewichtet sind. Damit liegen an der Stelle alle geforderten Modellparameter für die erste VLE-Berechnung ($k = 0$) vor. Im nächsten Schritt erfolgt die Lösung des Phasengleichgewichtes.

Innerhalb der inneren Iterationsschleife wird aus den gegebenen Modellparametern, zunächst pro Komponente gemäß Gl. (5.3), die dazugehörige Gleichgewichtskonstante K_i^{GG} kalkuliert. Daraus folgt im nächsten Schritt nach Gl. (5.16) die Bestimmung der jeweiligen Molanteile \tilde{y}_i , Partialdrücke p_i sowie der Gesamtmolmasse \tilde{M}^V für die Dampfphase. Aus der Bestimmungsgleichung des Realgasfaktors ergibt sich aus Gl. (5.17) die gesuchte Gesamtgasdichte ρ^V . Nach dem allgemein gültigen *Dalton*-Gesetz lässt sich aus der Summe aller aktuell berechneten Partialdrücke ein neuer Dampfdruck aktualisieren. Damit können gleichzeitig die gesuchten Modellparameter φ_i^V nach Gl. (5.15) und Z^V aus Gl. (5.14) sowie $\Gamma_i^{*,L}$ nach Gl. (5.18) ermittelt werden. Abschließend erfolgt eine Konvergenzabfrage, in der die absolute Abweichung des neu berechneten Dampfdruckes zum Dampfdruck aus dem vorherigen Iterationsschritt überprüft wird. Diese Abweichung muss sich innerhalb der geforderten numerischen Genauigkeit von $\epsilon = 1 \cdot 10^{-6}$ befinden, damit die thermodynamische Schließbedingung erfüllt bleibt. Ist das nicht der Fall, so wird die Iteration um einen weiteren Schleifendurchlauf ($k = k + 1$) erhöht und die Berechnung des Phasengleichgewichtes wiederholt. Die Aktualisierung des neuen Druckes lässt sich numerisch über ein Sekantenverfahren realisieren. Dadurch nähert sich die Lösung immer weiter an die geforderte Konvergenzbedingung an, bis diese schließlich erfüllt wird und die gesuchten Modellparameter der Dampfphase ausgegeben werden können.

Im letzten Schritt kann durch eine geringe Temperaturänderung mit $\Delta T = 0,1$ K die nächste Temperatur für die äußere Berechnungsschleife gesetzt werden. Hierdurch erhöht sich die dazugehörige Laufvariable mit $m = m + 1$. Diese Prozedur wiederholt sich bis der gewünschte Temperaturbereich erschlossen ist. Nach Ende der äußeren Iterationsschleife ergeben sich die gesuchten Stoffdaten für die Simulation der Kraftstoffverdampfung im Tank. Dazu zählen der Dampfdruck sowie die dazugehörige Dichte der Dampfphase in Abhängigkeit von der Temperatur. Je nach zu betrachtenden Modellkraftstoff (CA-TK oder EU-TK) aus Kap. 4.1.2 fallen die beiden Stoffgrößen unterschiedlich aus. Infolgedessen werden in Bezug auf die Abbildung der temperaturabhängigen Modellparameter empirische Funktionen entwickelt, deren Koeffizienten je nach Modellkraftstoff variabel sind.

Hinsichtlich der Approximation des Dampfdruckes sowie der Dampfdichte wird eine allgemeine Polynomfunktion dritten Grades in Abhängigkeit von der Temperatur gewählt:

$$p_{s,K}(T) = A_{s,K} + B_{s,K} T_{ce} + C_{s,K} T_{ce}^2 + D_{s,K} T_{ce}^3 \quad (5.32)$$

$$\rho_K^V(T) = A_{DT,K} + B_{DT,K} T_{ce} + C_{DT,K} T_{ce}^2 + D_{DT,K} T_{ce}^3 \quad (5.33)$$

Hierbei wird ist $T_{ce} = T - 273,15 \text{ K } [^{\circ}\text{C}]$ die Temperatur in Grad Celsius angesetzt. Der Kraftstoffdampfdruck $p_{s,K}$ wird in der Einheit [bar] ausgegeben. Die dazugehörigen Koeffizienten sind in der nachfolgenden Tab. 5.5 zusammengestellt.

Tabelle 5.5: Temperaturabhängige Stoffdaten der reinen Kraftstoffdampfphase, resultierend aus der VLE-Berechnung für die Testkraftstoffe CA-TK (f. Prüfszenario CA-2D & CA-3D) und EU-TK (f. Prüfszenario EU-1D & WC-3D) gemäß Kap. 4.1.2.

Parameter	Wert		Einheit	Gleichung
Kraftstofftyp	CA-TK	EU-TK		
Kraftstoffdampfdruck $p_{s,K}$:			[bar]	(5.32)
$A_{s,K}$	$9,503213 \cdot 10^{-2}$	0,1973809		
$B_{s,K}$	$5,873164 \cdot 10^{-3}$	$8,600850 \cdot 10^{-3}$		
$C_{s,K}$	$3,930460 \cdot 10^{-5}$	$9,336772 \cdot 10^{-5}$		
$D_{s,K}$	$1,394973 \cdot 10^{-6}$	$1,575880 \cdot 10^{-6}$		
Kraftstoffdampfdichte ρ_K^V:			$[\text{kg m}^{-3}]$	(5.33)
$A_{DT,K}$	0,4835136	0,5927859		
$B_{DT,K}$	$2,098579 \cdot 10^{-2}$	$2,498362 \cdot 10^{-2}$		
$C_{DT,K}$	$2,082203 \cdot 10^{-4}$	$2,252792 \cdot 10^{-4}$		
$D_{DT,K}$	$3,666134 \cdot 10^{-6}$	$4,156464 \cdot 10^{-6}$		

In Abb. 5.8 sind hierzu die entsprechenden Kurvenverläufe für den zu betrachtenden Temperaturbereich in gesetzlichen SHED-Tests von $0 - 70^{\circ}\text{C}$ gezeigt.

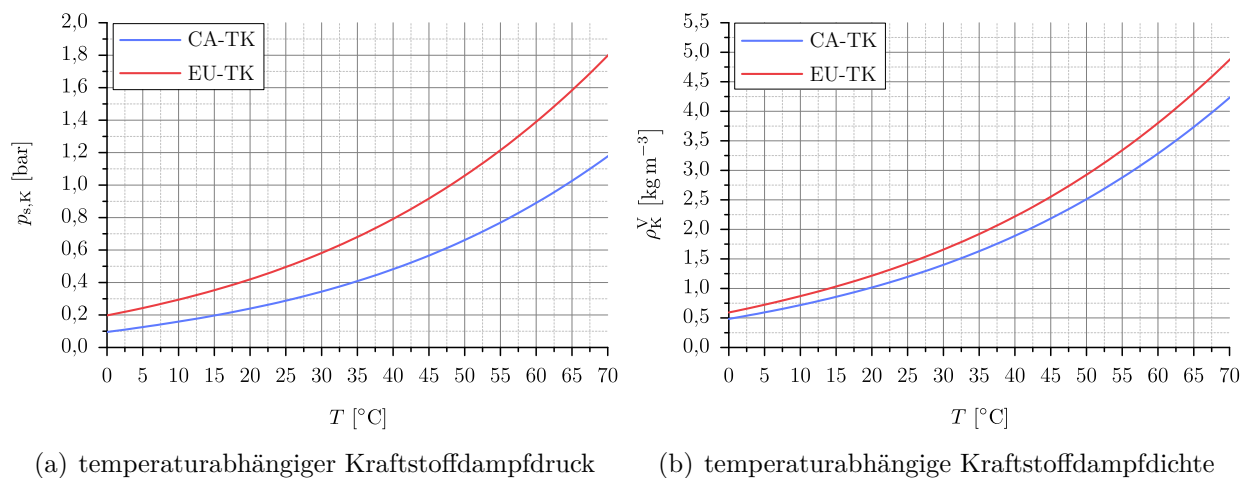


Abbildung 5.8: Verlauf von Stoffdaten der reinen Kraftstoffdampfphase als Funktion der Temperatur, resultierend aus der VLE-Berechnung einzelner Testkraftstoffe CA-TK (f. Prüfszenario CA-2D & CA-3D) und EU-TK (f. Prüfszenario EU-1D & WC-3D) gemäß Kap. 4.1.2.

Aus den Profilen der einzelnen Kraftstoffdampfdrücke geht hervor, dass der temperaturabhängige Dampfdruckverlauf für den geringer siedenden Kraftstoff CA-TK (RVP von 44,85 kPa) sichtbar niedriger und flacher ist als für den leichter siedenden EU-TK (RVP von 56,02 kPa). Der Dichteverlauf des CA-TK ist im Vergleich zu dem des EU-TK geringer. Begründen lässt sich dieses Verhalten dadurch, dass im leichter siedenden Kraftstoff EU-TK bereits bei niedrigeren Temperaturen mehr schwersiedende Komponenten in die Gasphase übergehen als im CA-TK und somit die Dichte dabei höher ist.

5.2.4 Berechnung der Kraftstoffverdampfung

Die Kraftstoffverdampfung im Tank ist instationär und beinhaltet Modellparameter, die vom jeweiligen Prüfzenario (Temperaturprofil, Kraftstoffsorte) und der Tankgeometrie abhängig sind. Aus diesen lässt sich der Kraftstoffdampfdruck berechnen, der wiederum ein Charakteristikum für die Verdampfungsneigung des Kraftstoffes und somit der anfallenden Dampfmenge ist. Das zugrundeliegende mathematische Kraftstoffverdampfungsmodell wird im Folgenden begleitend durch die schematische Skizze in Abb. 5.9 beschrieben.

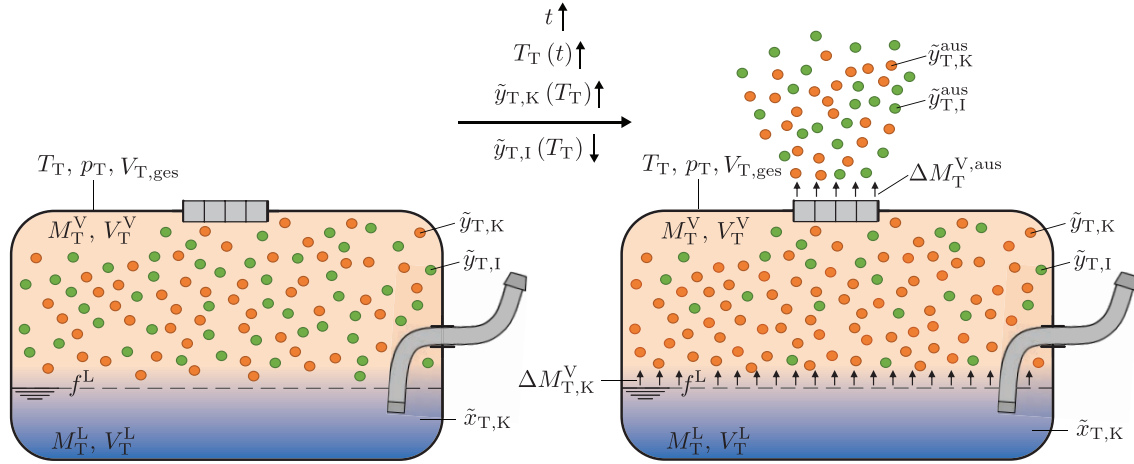


Abbildung 5.9: Schematischen Skizze des Verdunstungsprozesses an Kraftstoffdampf im Tank. Die Gasphase setzt sich dabei aus Kraftstoff (K) und Inertgas (I) zusammen. Die Flüssigkeitsphase aus reinem Kraftstoff. Gezeigt ist ein Zustand vor und nach einer Temperaturerhöhung.

Infolge einer Temperaturerhöhung im Tank entsteht aus dem flüssigen Kraftstoff eine bestimmte Masse an Kraftstoffdampf $\Delta M_{T,K}^V$. Damit im offenen System der Tankdruck konstant bleibt, wird gleichzeitig im gleichem Maße wie die generierte Kraftstoffdampfmenge eine Gesamtmasse $\Delta M_T^{V,aus}$ aus dem Tank ausgetragen. Diese setzt sich wiederum aus Kraftstoffdampf und Inertgas zusammen, deren Zusammensetzung sich über die dazugehörigen Molanteile $y_{T,i}^{aus}$ ermitteln lässt. Um diese Größen berechnen zu können, sind neben den temperaturabhängigen Stoffeigenschaften des Kraftstoffdampfes ausgehend von der VLE-Berechnung (vgl. Kap. 5.2.3) zusätzliche tankspezifische Daten erforderlich. Das für die Kraftstoffverdampfung relevante Gasvolumen kann durch Kenntnis des gesamten Tankvolumens $V_{T,ges}$ und des Füllstandes f^L ermittelt werden. Da sich im Realfall infolge diverser Tankeinbauten wie Pumpen, Versorgungsleitungen etc. nicht das ganze Tankvolumen nutzen lässt, wird daher ein Netto-Tankvolumen $V_{T,net}$ definiert. Dieses kann vollständig mit flüssigen Kraftstoff befüllt werden. Das Gasvolumen ergibt sich demnach aus

$$V_T^V = V_T^V - V_{T,net} f^L. \quad (5.34)$$

Im nächsten Schritt lässt sich direkt mit der temperaturabhängigen Dichte aus Gl. (5.33) und dem Gasvolumen aus Gl. (5.34) die sich im Gasraum des Tanks befindende Masse an Kraftstoffdampf $M_{T,K}^V$ berechnen:

$$M_{T,K}^V = V_T^V \rho_K^V(T) \quad (5.35)$$

Diese Gasphase setzt sich aus verschiedenen Kraftstoffkomponenten und dem Inertgas zusammen. Die einzelnen Kraftstoffdampfanteile $\tilde{y}_{K,i}$ können formal zu einem Gesamtanteil der Kraftstoffdampfphase mit

$$\tilde{y}_{T,K} = \sum_i^{N_K} \tilde{y}_{T,K,i} \quad (5.36)$$

zusammengefasst werden. Der molare Kraftstoffdampfanteil resultiert aus dem Verhältnis des entsprechenden Partialdruckes $p_{T,K}$ zum Gesamtdruck im Tank p_T . Der Tankdruck ist wiederum im offenen Tanksystem konstant und gleicht dem Atmosphärendruck von $p_\infty = 1,013$ bar. Unter der Annahme einer vollständigen Sättigung in jeder Gleichgewichtsstufe einer infinitesimalen Temperaturänderung (vgl. 5.2.2) kann der Partialdruck des Kraftstoffes mit dessen Dampfdruck ($p_{T,K} = p_{s,K}(T)$) gleichgesetzt werden. Zusammen mit der temperaturabhängigen Funktion des Kraftstoffdampfdruckes aus Gl. (5.32) folgt daraus der molare Kraftstoffdampfanteil nach

$$\tilde{y}_{T,K} = \frac{p_{s,K}(T)}{p_T}. \quad (5.37)$$

Der Molanteil des Inertgases ergibt sich aus der thermodynamischen Schließbedingung mit

$$\tilde{y}_{T,I} = 1 - \tilde{y}_{T,K}. \quad (5.38)$$

Daraufhin lässt sich über die Kraftstoffdampfmolmasse $\tilde{M}_{T,K}^V$ und der Molmasse des Inertgases \tilde{M}_I^V die Gesamtmolmasse des Dampfgemisches mit

$$\tilde{M}_T^V = \tilde{y}_{T,K} \tilde{M}_{T,K}^V + \tilde{y}_{T,I} \tilde{M}_I^V \quad (5.39)$$

bestimmen. Zusammen mit dem Molanteil der Gasphase folgen daraus die jeweiligen Massenanteile mit

$$y_{T,K} = \tilde{y}_{T,K} \frac{\tilde{M}_K^V}{\tilde{M}_T^V} \quad \text{und} \quad y_{T,I} = 1 - y_{T,K}. \quad (5.40)$$

Schließlich ergibt sich die gesamte Menge an Kraftstoffdampf im Tank aus dem Verhältnis der Kraftstoffdampfmasse (Gl. (5.35)) und des dazugehörigen Massenanteils (Gl. (5.40)) zu

$$M_T^V = \frac{M_{T,K}^V}{y_{T,K}}. \quad (5.41)$$

Die Tanktemperatur ist von der Dauer des Prüfzyklus abhängig, in dem ein bestimmtes Temperaturprofil hinterlegt ist – siehe dazu Kap. 5.1.2. Je höher die Temperatur im Tank ansteigt, desto mehr Kraftstoffdampf wird generiert. Gleichzeitig erhöht sich dabei der aus dem Tank austretende Gesamtmassenstrom. Für die Berechnung dieser Größe ist zunächst die Kenntnis der Dampfmasse zu Beginn des Verdunstungsprozesses bei $T^0 = T(t=0)$ erforderlich, die sich analog zu Gl. (5.35) für diesen Anfangszustand aus

$$M_{T,K}^V(T^0) = V_T^V \rho_K^V(T^0) \quad (5.42)$$

ergibt. Entsprechend der Differenz der Kraftstoffdampfmassen zwischen dem Zustand der aktuellen Temperatur und dem der Anfangstemperatur folgt die hierbei generierte Kraftstoffdampfmenge aus

$$\Delta M_{T,K}^V(T) = M_{T,K}^V(T) - M_{T,K}^V(T^0). \quad (5.43)$$

Im vorliegenden Kraftstoffverdampfungsmodell wird entsprechend der Modellannahmen aus Kap. 5.2.2 die Vereinfachung getroffen, dass die gesamte Masse an generiertem Kraftstoffdampf unmittelbar aus dem Tank ausgetragen wird. Diese austretende Gesamtmasse $\Delta M_T^{V,aus}$ (vgl. Abb. 5.9) an Kraftstoffdampf und Inertgas entspricht in ihrem Wert gleichzeitig der produzierten Masse an reinem Kraftstoffdampf (vgl. Gl. (5.42)). An der Stelle gilt folglich die Bedingung

$$\Delta M_T^{V,aus} \equiv \Delta M_{T,K}^V. \quad (5.44)$$

Ferner sind auch die Mol- bzw. Massenanteile des Kraftstoffdampfes und des Inertgases im Tank äquivalent zu den Werten am Tankaustritt:

$$\tilde{y}_{T,K}^{aus} \equiv \tilde{y}_{T,K} \quad \text{und} \quad y_{T,K}^{aus} \equiv y_{T,K} \quad (5.45)$$

Der gesuchte Austrittsmassenstrom des Dampfgemisches aus dem Kraftstoffbehälter ergibt sich – bedingt durch eine Temperaturvariation – aus der zeitlichen Änderung der ausgetragenen Gesamtdampfmasse. Damit resultiert für eine infinitesimal kleine Temperaturänderungen mit Hilfe der zeitlichen Differentiation der ausströmenden Gesamtdampfmasse der dazugehörige Massenstrom aus

$$\dot{M}_T^{V,aus} = \frac{\partial (\Delta M_T^{V,aus})}{\partial t}. \quad (5.46)$$

Mit der Auswahl eines Prüfzenarios ist durch das hier entwickelte Kraftstoffverdampfungsmodell die Menge und Konzentration des Kraftstoffdampfes im Tank und folglich im Zulauf des Adsorbers (am Motor-/Tankanschluss) bestimmt. Infolge des transienten Temperaturprofils innerhalb eines Testzyklus ergeben sich anhand dieser Kopplung instationäre Randbedingungen am Adsorber. Nachdem die Kraftstoffverdampfung im Tank erschlossen ist, kann im nächsten Schritt die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber modelliert werden. Entsprechend der Kraftstoffanalyse aus Kap. 4.1.3 wird an der Stelle n-Butan als Ersatzkraftstoffdampfsystem für die Repräsentation der realen Kraftstoffdampfphase ausgewählt. Dieses Vorgehen erlaubt eine Modellierung der Kraftstoffdampfsorption im Adsorber mit nur einem Adsorptiv, das in seiner Masse exakt dem realen Testkraftstoff im Tank entspricht.

5.3 Modellierung des Adsorbers

Die Beschreibung des Teilmodells für die Berechnung der Sorptionsprozesse im Adsorber erfolgt aus mathematischer Sicht durch einen Satz an Erhaltungsgleichungen in Form eines PDGS. Dazu wird die in Kap. 5.1.3 erläuterte Methodik der differenziellen Mehrphasenbilanzierung angewendet. Die in diesem Zusammenhang erforderliche Form skalarer und vektorieller Erhaltungsgleichungen ist im Anhang C.2 ausführlich hergeleitet und daraus zu entnehmen. Es handelt sich dabei um ein Mehrphasenmodell, das die dynamischen Wärme- und Stofftransportvorgänge mit einer integrierten Ad- und Desorption in porösen Medien abbildet. Der Detaillierungsgrad des Adsorbermodells resultiert aus der Auswertung des aktuellen Forschungsstandes gemäß Kap. 2.3.2. Alle zur Modellerstellung benötigten fundamentalen Grundlagen der Sorptionstechnik sowie die dazugehörigen Modelltheorien sind in Kap. 3.4 ausführlich erläutert und dort zu entnehmen. Das Adsorbermodell wird direkt mit dem zuvor in Kap. 5.2 vorgestellten Kraftstoffverdampfungsmodell gekoppelt, so dass die transienten Zulauf-Randbedingungen am Motor-/Tankanschluss des Adsorbers den Rand-

bedingungen am Austritt aus dem Tank entsprechen. Übergeben werden hierbei der Massenstrom mit den dazugehörigen Massenanteilen sowie die Temperatur. Unter anderem wird auch ein Wärmeaustausch des Adsorbers mit dessen Umgebung modelliert, wobei die Umgebungstemperatur transient und je nach zu betrachtenden Prüfscenario unterschiedlich im Profil ist. Anhand des Adsorbermodells können nicht nur stationäre, sondern auch dynamische Ad- und Desorptionszyklen simuliert werden, die keine äquilibrierte Startbedingungen voraussetzen. Das Modell gibt als Output die örtliche und zeitliche Verteilung der einzelnen Lösungsvariablen des PDGS wieder. Dazu zählen die Masse, Konzentration in Form des Massenanteils, Temperatur, Geschwindigkeit sowie der Druck in der jeweiligen Feststoff- und Fluidphase. Das Adsorbermodell wird gemäß Kap. 5.1.1 als 2D-rotationssymmetrisches Ein- und Mehrkammermodell aufgebaut.

In den nachfolgenden Abschnitten erfolgt eine schrittweise Modellierung des Festbettadsorbers. Die mathematische Abbildung der im Adsorber integrierten PCM-Kammer und damit des darin zu betrachtenden latenten Phasenwechsels im PCM erfolgt separat im Anschluss an dieses Kapitel. Begonnen wird mit der Modellcharakterisierung sowie den Modellannahmen des Adsorbers, bevor anschließend die erforderlichen Bilanzgleichungen innerhalb einer Phase, inklusive der Kopplung zwischen den einzelnen Phasen untereinander, mathematisch formuliert werden. Dies erfolgt in allgemeiner dreidimensionaler Form eines kartesischen Koordinatensystems. Die mathematischen Operatoren für die Koordinatentransformation in ein 2D-rotationssymmetrisches Adsorbermodell mit Zylinderkoordinaten können hierzu aus Anhang C.1 entnommen werden.

5.3.1 Modellcharakteristik des Adsorbermodells

Der Festbettadsorber wird als nicht-isothermes heterogenes Zweiphasenmodell, bestehend aus einer Fluid- und Partikelphase, aufgebaut. Darin erfolgt die Abbildung einer kompressiblen Mehrkomponentenströmung für poröse Medien, die sich aus dem Modellkraftstoff n-Butan (Adsorptiv) und Stickstoff (Inertgas) zusammensetzt. Als Adsorbens werden zylinderförmige Aktivkohlepellets des Typs MV BAX 1100 eingesetzt. Alle hierzu erforderlichen Stoffdaten sind für das Modellkraftstoffsystem aus Kap. 4.1.3 und für das Adsorptiv-Adsorbens-System aus Kap. 4.2.4 zu entnehmen. Modelliert wird eine Einkomponentenadsorption, die auf einem nichtlinearen Isothermenfeld gemäß der BET-Sorptionsisotherme vom Typ II basiert. Darin wird eine beladungs-, konzentrations- und temperaturabhängige Sorptionsenthalpie berücksichtigt. Durch effektive strömungs- und geometrieabhängige Dispersions- bzw. Wärmeleitungskoeffizienten und einer radiusabhängigen Bettporosität werden innerhalb des Festbettes Randeffekte im Wärme- und Stofftransport berücksichtigt. Die Sorptionskinetik wird über einen erweiterten LDF-Ansatz realisiert, der eine beladungs-, konzentrations- und temperaturabhängige Diffusion innerhalb des Partikels sowie in der umliegenden Grenzschicht berücksichtigt. Ausgenommen für die Modellierung des latenten Phasenwechsels im PCM, genügt es, repräsentativ für alle restlichen Phasen im Adsorber, die Modellbilanzierung anhand des heterogenen Festbettes durchzuführen. Die Berechnung der Einphasensysteme ist dazu analog, allerdings deutlich vereinfacht, da hierbei alle Austauschterme im Bilanzraum entfallen. Demzufolge konzentriert sich dieser Abschnitt auf die Modellierung des Mehrphasensystems im Festbett. Die hier gezeigte Modellcharakteristik gilt in analoger Weise für das Einkammermodell, mit dem Unterschied, dass die Geometriedaten entsprechend dem Modellaufbau aus Kap. 5.1.1 verschieden sind. Zur Vorstellung der Modellierungsweise des Adsorbers ist in Abb. 5.10 der entsprechende Modellaufbau am Beispiel des 2D-rotationssymmetrischen Mehrkammermodells gezeigt.

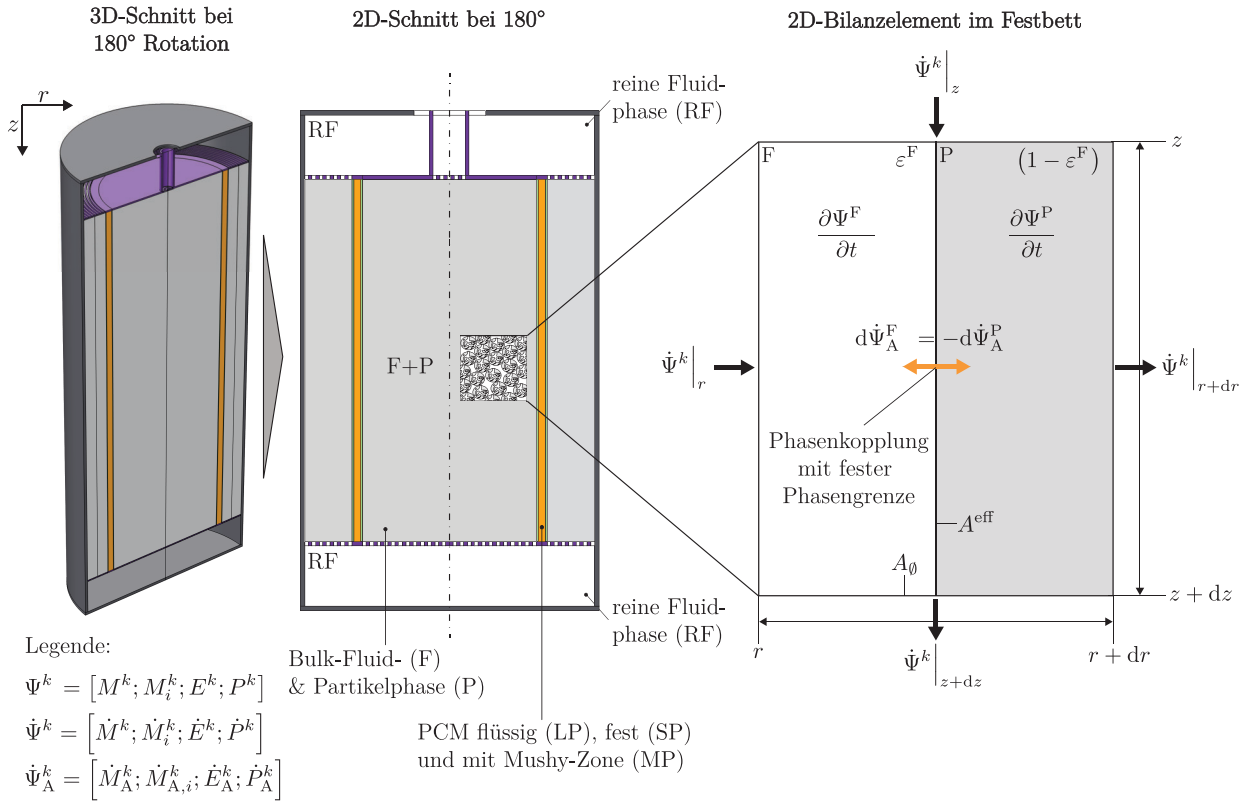


Abbildung 5.10: Skizze des 2D-rotationssymmetrischen Adsorbers als Mehrkammermodell für verschiedene Modellebenen zur Festbettbilanzierung mit den Erhaltungsgrößen Ψ^k als Gesamt- und Komponentenmasse M^k, M_i^k [kg], Energie E^k [J] und Impulsvektor P^k [kg m s⁻¹] bzw. deren zeitliche Änderung $\dot{\Psi}^k$ und dem Austauschstrom $\dot{\Psi}_A^k$ zwischen zwei Phasen k .

Auf Grund der Rotationssymmetrie entfällt die Berechnung der azimuthalen Winkelkoordinate und die dreidimensionale Adsorbergeometrie kann auf ein achsensymmetrisches 2D-Modell in radialer (r) und axialer (z) Zylinderkoordinate reduziert werden. Der Adsorber ist in unterschiedliche Bilanzräume k aufgeteilt. Wie in der obigen Skizze dargestellt, beinhaltet der Adsorber zum einen reine Fluidräume ($k = \text{RF}$), eine Festbettphase ($k = \text{FB}$), die sich aus der Bulk-Fluidphase ($k = \text{F}$) und der Partikelphase ($k = \text{P}$) zusammensetzt und eine mit PCM gefüllte Kammer in der das PCM flüssig ($k = \text{LP}$), fest ($k = \text{SP}$) oder als Mushy-Zone ($k = \text{MP}$) vorliegen kann. Zum anderen existieren noch ein Gehäuse sowie Lochbleche, bestehend aus reinem Feststoff wie z. B. Polyamid ($k = \text{Pa}$) oder Aluminium ($k = \text{Al}$), in denen lediglich eine reine Wärmeleitung stattfindet. An der gesamten Adsorberoberfläche wird eine Wärmeübertragung durch natürliche Konvektion mit dem Umgebungsfluid (Stickstoff) modelliert. Alle genannten Phasen sind über Randbedingungen miteinander gekoppelt.

Das Festbett setzt sich aus einer porösen Partikelschüttung zusammen, in der zwischen den einzelnen Adsorbenspartikeln die Bulk-Fluidphase vorliegt. Die Fluidmasse innerhalb der Porenstruktur eines Partikels wird nicht explizit aufgelöst, sondern implizit in Form effektiver Transportkoeffizienten in den Bilanzgleichungen berücksichtigt. Darauf basierend lässt sich das poröse Festbett mathematisch durch ein heterogenes Zweiphasenmodell beschreiben, das sich aus einer kontinuierlichen Bulk-Fluidphase und einer homogenen festen Partikelphase zusammensetzt. Innerhalb des heterogenen Bilanzelementes wird der Fluid- und Feststoffanteil durch die Bettporosität ϵ^F bestimmt. Beide Phasen sind orthogonal miteinander gekoppelt, an deren effektiven Austausch-

berfläche A^{eff} ein Austauschstrom $\dot{\Psi}_A^k$ der dazugehörigen Erhaltungsgröße Ψ^k stattfindet. Als Erhaltungsgrößen werden für die einzelnen Phasen die Gesamtmasse M^k , die Komponentenmasse M_i^k , die Energie E^k sowie der anliegende vektorielle Impuls $\mathbf{P}^k = M^k \mathbf{u}^k$ angesetzt. In jeder Phase findet mit $\partial \Psi^k / \partial t$ eine zeitliche Akkumulation der genannten Zustandsgrößen statt. Diese wird infolge der Austauschströme an der Phasengrenze wie auch durch die über die Querschnittsfläche A_0 transportierten Ströme $\dot{\Psi}_A^k$ in der jeweiligen Raumrichtung hervorgerufen. Da lediglich im Fluid eine Strömung vorliegt und die Feststoffphase ortsfest sowie undurchlässig ist ($\mathbf{u}^P = 0$), wird im Folgenden (sofern nicht explizit angegeben) mit $\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}^k \equiv \mathbf{u}^F \equiv \mathbf{u}^{\text{FB}}$ die Geschwindigkeit der Bulk-Fluidphase bezeichnet, die in diesem Fall der Geschwindigkeit im Festbett entspricht. Für die Berechnung des Sorptionsverhaltens im Festbett ist es erforderlich, alle Erhaltungsgrößen zu bilanzieren und miteinander zu koppeln. Dazu sind pro Phase neben der Kontinuitäts-, Komponenten- und Energiebilanz auch die mehrdimensionale Impulsbilanz aufzustellen. Als Lösungsvariablen ergeben sich daraus formal die Dichten, Massenanteile, Temperaturen sowie Geschwindigkeiten im gesamten Festbett.

5.3.2 Modellannahmen im Adsorbermodell

Das Adsorbermodell beinhaltet Annahmen, die es ermöglichen zu untersuchende physikalische Prozesse in realen Adsorbern anhand eines mathematischen Simulationsmodells mit geforderter Genauigkeit abzubilden. Diese resultieren aus der Literaturrecherche bzgl. des Standes der Wissenschaft und Technik in der Adsorbermodellierung aus Kap. 2.3.2. Die Berechtigung dieser Modellvereinfachungen wird nachstehend erläutert:

► Geometrie

Die Adsorberoberfläche wird als glatt angenommen. Folglich entfallen die (im realen Adsorberprototyp vorhanden) Befestigungsstutzen zur Temperaturmessung. Deren Einfluss auf die Sorptionsvorgänge ist jedoch zu vernachlässigen, da diese gegenüber der Gesamtgeometrie sehr klein sind. Infolgedessen lässt sich das Adsorbermodell als rotationssymmetrischer Zylinder ohne Betrachtung der azimuthalen Winkelkoordinate realisieren. Die realen zylinderförmigen Adsorbenspartikel werden in bestimmten Modellgleichungen, die nur für kugelförmige Partikel formuliert sind, als äquivalente Kugelform angesehen. Dies erscheint für ähnliche Längen und Durchmesser eines Partikels wie im vorliegenden Fall als Näherung sinnvoll und entspricht dem typischen Vorgehen in der Adsorbermodellierung [92].

► Stoffsystem

Als Modellkraftstoff für die Sorption dient allein n-Butan, da dieser gleichzeitig im gegebenen maximalen Temperaturbereich des Tanks von 0 – 55 °C den Hauptbestandteil der gewählten ottomotorischen Kraftstoffdämpfe darstellt [228, 229, 231] und folglich zur Adsorbertypisierung als Adsorptiv verwendet wird [6, 7, 144]. Dies bestätigt die durchgeführte Kraftstoffanalyse aus Kap. 4.1. Ferner setzt sich das dem Adsorber zugeführte Fluidgemisch nicht nur aus Kraftstoffdampf, sondern zusätzlich aus einem Inertgas zusammen. Letzteres entspricht im Realfall Luft und wird im Adsorbermodell mit Stickstoff repräsentiert. Stickstoff weist als Hauptbestandteil der Luft sehr ähnliche Stoffeigenschaften auf und wird dementsprechend auch in der gesetzlichen Adsorbertypisierung eingesetzt [7, 144].

► Thermodynamik

Das Adsorptionspotenzial von Stickstoff an Aktivkohle kann bei den angesetzten Betriebsbedingungen im Adsorber vernachlässigt werden. Dies bestätigen Adsorptionsexperimente von n-Butan an der gegebenen Aktivkohle MV BAX 1100 [82]. Die Fluidphase wird als ideales Gasgemisch betrachtet, da beide Fluidkomponenten geringe Wechselwirkungen zueinander aufweisen und weit genug von ihrem kritischen Punkt entfernt sind. Die Thermodynamik der Einkomponentensorption von n-Butan an Aktivkohle entspricht dem Sorptionsisothermentyp II einer ungesättigten Polysorption – vgl. Kap. 3.4.2. Ein mögliches Hystereseverhalten zwischen der Ad- und Desorption des Typs IV wird erst bei geringen Temperaturen und hohen Partialdrücken beobachtet [82]. Im vorliegenden Fall tritt dieser Zustand nur selten auf, sodass ein Hystereseverhalten mit guter Näherung vernachlässigt werden kann.

► Kinetik

Für eine Beschreibung der Stofftransportkinetik zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase wird ein erweiterter LDF-Ansatz nach *Mersmann et al.* [80], *Cruz et al.* [97] und *Tien* [31] verwendet, der von einer mittleren Beladung im Partikel ausgeht und in Form eines effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten den Stofftransport im Partikel (intern) sowie in der Grenzschicht (extern) berücksichtigt – vgl. Kap. 3.4.3. Infolge des linearen Triebkraftansatzes werden keine Konzentrations- und Druckgradienten im Partikel explizit aufgelöst. Die Gültigkeit dieser Annahme ist für technisch relevante Aktivkohle-Adsorber bei üblichen (geringen bis moderaten) Fluidgeschwindigkeiten mehrfach bestätigt [78, 83, 86, 87]. Der dispersive Stofftransport innerhalb der Bulk-Fluidphase wird durch einen effektiven Dispersionskoeffizienten nach *Winterberg et al.* [91] beschrieben, der in mehreren Forschungsarbeiten [82, 86, 92, 98] als geeignet evaluiert ist.

► Energetik

Die Energiebilanz wird quasi-heterogen aufgestellt, damit ist die Fluid- und Feststofftemperatur innerhalb eines Bilanzelementes im Festbett identisch. Diese Näherung ist bei einem geringen Wärmetransportwiderstand zwischen beiden Phasen gerechtfertigt. Die Bestätigung der Gültigkeit dieser Annahme wurde für Aktivkohle-Adsorber technischen Maßstabes bei üblichen (geringen bis moderaten) Fluidgeschwindigkeiten ausreichend gezeigt [78, 83, 86, 87, 91, 92]. Zudem ist eine messtechnische Unterscheidung der Fluid- und Feststofftemperatur ohnehin nicht realisierbar. Um diese Wärmetransportwiderstände zwischen beiden Phasen dennoch approximieren zu können, wird ein effektiver Wärmeleitungskoeffizient verwendet, der sich mit dem vielfach bestätigten Ansatz nach *Winterberg et al.* [91] formulieren lässt [82, 86, 92, 98]. Dissipative und kinetische Energien werden infolge der vorliegenden verhältnismäßig kleinen Strömungsgeschwindigkeiten im Festbett, gegenüber der dominanten Wärmetönung durch die Sorption, der Wärmeleitung im Festbett sowie dem phaseninternen Enthalpietransport, vernachlässigt. Zudem entfallen durch die Betrachtung isobarer Zustandsänderung alle mechanischen Arbeiten. Da sich nach dem bekannten *Stefan-Boltzmann*-Gesetz die Energieänderung durch Wärmestrahlung aus der Differenz zweier Temperaturen mit jeweils vierter Ordnung berechnet, ist der Energiebeitrag erst bei relativ hohen Temperaturunterschieden relevant. Dies ist im Adsorber nicht der Fall, sodass Wärmestrahlungseffekte innerhalb des Adsorbers gegenüber der Wärmeleitung näherungsweise vernachlässigt werden können.

► Dynamik

In einer realen Schüttung zeigt die Bettporosität einen oszillatorischen Verlauf über dem

Adsorberradius. Dieser ist mathematisch allerdings äußerst komplex und nur für konstante Partikelanordnungen definierbar. Auf Grund dessen werden die Randeffekte in der Strömungsdynamik des zylindrischen Adsorbers im Adsorbermodell durch eine radiusabhängige Bettporosität nach *Giese* [95] abgebildet. Diese entspricht einem monotonen Verlauf und wird typischerweise für Festbetten angewendet [82, 86, 91, 92, 98]. Infolge des durch Diffusion dominierten Stoffaustausches zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase kann der damit verbundene Impulsaustausch vernachlässigt werden. Bedingt durch die geringe Fluidichte in der porösen Schüttung entfällt näherungsweise auch die Gewichtskraft innerhalb der Fluidphase.

5.3.3 Kontinuitätsbilanzierung im Festbett

Für die Beschreibung des Stofftransportes im Festbett ist die Aufstellung der Gesamtmassenbilanz bzw. Kontinuitätsbilanz für die Partikel- und Bulk-Fluidphase erforderlich. Dadurch ist gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, Aussagen über die ausgetauschte bzw. umgesetzte Adsorptivmenge während des Sorptionsvorgangs zwischen den einzelnen Phasen k zu treffen. Um die Kontinuität innerhalb eines Bilanzelementes zu wahren, müssen hierzu alle Massenströme pro Raumrichtung erfasst werden. Dabei führen über die Stirnflächen zu- und abgeführte Massenströme $\dot{\mathbf{M}}^k = [\dot{M}_x^k \ \dot{M}_y^k \ \dot{M}_z^k]^\top$ und der durch seitlichen Austausch zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase stattfindende Austauschstrom \dot{M}_A^k zu einer transienten Akkumulation an Masse M^k im jeweiligen Bilanzelement einer Phase k . Anhand der Gesamtmassenbilanz eines infinitesimalen Volumenelementes aus Abb. 5.11 lassen sich mit den genannten Bilanzgrößen die einzelnen Kontinuitätsgleichungen pro Phase aufstellen.

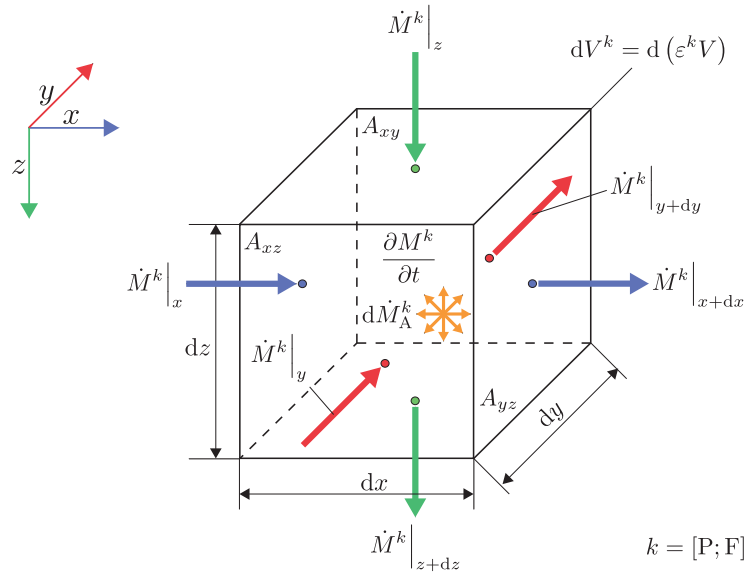


Abbildung 5.11: Gesamtmassenbilanz eines infinitesimalen Volumenelementes im Festbett.

Basierend auf der hier gezeigten Vorgehensweise zur Kontinuitätsbilanzierung werden im Folgenden die Kontinuitätsgleichungen der Partikel- und Bulk-Fluidphase in der entsprechenden Lösungsvariable einer phasenspezifischen Dichte ρ^k formuliert. Begonnen wird zunächst mit der Partikelphase.

Kontinuitätsbilanz der Partikelphase

Die Partikelphase liegt im Festbett als ortsfester zusammenhängender Feststoff vor. Darin findet kein Stofftransport statt, sodass in diesem Fall die Massenströme über die Stirnflächen des Bilanzelementes entfallen und allein der Austauschmassenstrom durch die Seitenflächen zur Bulk-Fluidphase \dot{M}_A^P zu einer Akkumulation an Masse im Partikel M^P führt. Demzufolge ergibt sich die Massenbilanz der Partikelphase nach

$$\underbrace{\frac{\partial M^P}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse in der Partikelphase}} = \underbrace{\dot{M}_A^P}_{\substack{\text{Austauschmassenstrom} \\ \text{zwischen der} \\ \text{Partikel- \& Bulk-Fluidphase}}} . \quad (5.47)$$

Die Partikelmasse M^P setzt sich mit

$$M^P = M^{\text{PS}} + \underbrace{\sum_i^{N_K} M_i^{\text{PF}}}_{M^{\text{PF}}} \quad (5.48)$$

aus der Partikelfeststoffmasse M^{PS} (Adsorbensmasse) und der Summe der Adsorptivmassen M_i^{PF} zusammen – siehe dazu auch Kap. 3.4.1. Während der Adsorption wird demnach zusätzlich zu der Adsorbensmasse die Adsorptivmasse hinzugefügt. Auf der anderen Seite nimmt die Partikelmasse, bedingt durch die Entnahme an Adsorptivmasse, ab. Die charakteristische Größe für die Sorptionsfähigkeit stellt hierbei die mittlere Beladung \bar{X}_i des Adsorptivs i am Adsorbens dar, die als Verhältnis der Adsorptivmasse zur Adsorbensmasse mit

$$\bar{X}_i = \frac{M_i^{\text{PF}}}{M^{\text{PS}}} \quad (5.49)$$

definiert ist. Durch Substitution der Adsorptivmasse nach Gl. (5.49) in Gl. (5.48) folgt für die Partikelmasse die Beziehung

$$M^P = M^{\text{PS}} \left(1 + \sum_i^{N_K} \bar{X}_i \right). \quad (5.50)$$

Ferner berechnet sich M^{PS} als Produkt der Feststoffdichte ρ^{PS} mit dem Feststoffvolumen des Partikels V^{PS} . Zudem kann ausgehend von der Definition der Partikelporosität $\varepsilon^P = V^{\text{PF}}/V^P$ (vgl. Gl. (3.31)) das Partikelfeststoffvolumen durch das Partikelvolumen V^P ausgedrückt werden. Gleichzeitig lässt sich V^P wiederum anhand der Bettporosität $\varepsilon^F = V^F/V$ (vgl. Gl. (3.32)) durch das Festbettvolumen V formulieren. Damit folgt die Partikelfeststoffmasse zu

$$M^{\text{PS}} = \rho^{\text{PS}} \underbrace{V^{\text{PS}}}_{(1-\varepsilon^P)V^P} = \underbrace{\rho^{\text{PS}} (1-\varepsilon^P)}_{\rho^P} V^P = \rho^P \underbrace{V^P}_{(1-\varepsilon^F)V} = \rho^P (1-\varepsilon^F) V. \quad (5.51)$$

Durch Einsetzen der Gl. (5.51) in die Partikelmasse aus Gl. (5.50) ergibt sich diese zu

$$M^P = \rho^P (1-\varepsilon^F) V \left(1 + \sum_i^{N_K} \bar{X}_i \right) \quad (5.52)$$

und damit deren zeitliche Änderung im differentiellen Bilanzvolumen mit

$$\frac{\partial M^P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho^P (1 - \varepsilon^F) \sum_i^{N_K} \bar{X}_i \right] dV. \quad (5.53)$$

Im weiteren Schritt ist die rechte Seite der Gesamtmassenbilanz im Partikel aus Gl. (5.47) zu bestimmen. Der absolute Austauschmassenstrom ergibt sich (vgl. Gl. (3.69)) als Summe der flächen-spezifischen Austauschmassenströme im Partikel $\dot{m}_{A,i}^P$, welche auf die effektive Austauschoberfläche A^{eff} des Partikels bezogen sind, mit

$$\dot{M}_A^P = A^{\text{eff}} \sum_i^{N_K} \dot{m}_{A,i}^P. \quad (5.54)$$

Gemäß der Sorptionskinetik im Partikel aus Kap. 3.4.3 wird dabei $\dot{m}_{A,i}^P$ – analog zu Gl. (3.68) – über einen erweiterten LDF-Ansatz ausgedrückt. Dies erfolgt zusammen mit einem effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizient $k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}$ in Form einer linearen Differenz der Gleichgewichtsbeladung X_i^{GG} zur mittleren Beladung \bar{X}_i im Partikel:

$$\dot{m}_{A,i}^P = k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \frac{\rho^P}{aV} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \quad (5.55)$$

Das Partikelvolumen, an dem die Stoffübertragung stattfindet, entspricht gemäß Gl. (3.68) dem Verhältnis aus effektiver zu volumenspezifischer Austauschoberfläche. Zusammen mit V^P folgt nach Einsetzen der oberen Beziehung in Gl. (5.54) und mehreren Umformungen der Austauschmassenstrom am Partikel aus

$$\begin{aligned} \dot{M}_A^P &= \underbrace{\frac{A^{\text{eff}}}{aV}}_{V^P} \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) = \underbrace{V^P}_{(1-\varepsilon^F)V} \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \\ &= (1 - \varepsilon^F) V \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i). \end{aligned} \quad (5.56)$$

Für den differentiellen Austauschmassenstrom auf der rechten Seite der Gesamtmassenbilanz (5.47) ergibt sich dementsprechend mit Gl. (5.56) der Zusammenhang

$$d\dot{M}_A^P = \left[(1 - \varepsilon^F) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \right] dV. \quad (5.57)$$

Schließlich resultiert die Kontinuitätsgleichung der Partikelphase nach Gl. (5.47) durch Gleichsetzen des Akkumulationsterms aus Gl. (5.53) mit dem differentiellen Austauschmassenstrom aus Gl. (5.57) für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) zu

$$\underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i^{N_K} \bar{X}_i \right)}_{\text{Akkumulation an Masse in der Partikelphase}} = \underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i)}_{\text{Austauschmassenstrom zwischen der Partikel- \& Bulk-Fluidphase}}. \quad (5.58)$$

In der Partikelmassenbilanz konnte die Partikeldichte vor die partielle Ableitung gezogen werden, da die Partikelphase gemäß den Modellannahmen aus Kap. 5.3.2 als inkompressibel angenommen ist. Zudem ist die Gleichgewichtsbeladung $X_i^{\text{GG}}(T, \theta_i)$ abhängig von der Temperatur sowie dem relativen Sättigungsdruck des Adsorptivs (bzw. dem Adsorptivmassenanteil) und berechnet sich nach der nichtlinearen BET-Gleichung eines Sorptionsisothermenfeldes – siehe Gl. (3.49). Der effektive Gesamt-Stofftransportkoeffizient $k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}(T, X_i^{\text{GG}}, \theta_i)$ ist ebenfalls stark nichtlinear und von der Gleichgewichtsbeladung, Temperatur sowie dem relativen Sättigungsdruck des Adsorptivs abhängig – siehe Gl. (3.67). Die formalen Beziehungen für die Berechnung dieser beiden konstitutiven Parameter sind in Kap. 3.4.2 sowie Kap. 3.4.3 hergeleitet und dort zu entnehmen.

Kontinuitätsbilanz der Bulk-Fluidphase

Aus der Bilanz des Gesamtmassenstroms ergibt sich gemäß der Bilanzmethode eines ortsfesten infinitesimalen Volumenelementes (vgl. Gl. (C.6)) die Massenbilanz der Bulk-Fluidphase zu

$$\underbrace{\frac{\partial M^{\text{F}}}{\partial t}}_{\substack{\text{Akkumulation an Masse} \\ \text{in der Bulk-Fluidphase}}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^{\text{F}} \circ d\mathbf{x})}_{\substack{\text{Transportmassenstrom} \\ \text{innerhalb der} \\ \text{Bulk-Fluidphase}}} + \underbrace{d\dot{M}_{\text{A}}^{\text{F}}}_{\substack{\text{Austauschmassenstrom} \\ \text{zwischen der} \\ \text{Bulk-Fluid- \& Partikelphase}}} . \quad (5.59)$$

Die Gesamtfluidmasse der Bulk-Fluidphase kann über die Fluidichte ρ^{F} und das Fluidvolumen ($V^{\text{F}} = \varepsilon^{\text{F}} V$) ausgedrückt werden:

$$M^{\text{F}} = \rho^{\text{F}} V^{\text{F}} = \rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} V \quad (5.60)$$

Eingesetzt in den Akkumulationsterm aus Gl. (5.59) folgt daraus die zeitliche Fluidmassenänderung in einem differenziellen Volumenelement dV zu

$$\boxed{\frac{\partial M^{\text{F}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}}) dV} . \quad (5.61)$$

Als nächstes wird der Transportmassenstrom über die Stirnflächen des Volumenelementes betrachtet. Im Allgemeinen lässt sich der Massenstrom in der Bulk-Fluidphase als Produkt der Fluidichte mit dem dazugehörigen Volumenstrom ($\dot{V}^{\text{F}} = \varepsilon^{\text{F}} \dot{V}$) berechnen. Für den Massenstrom in der jeweiligen Raumrichtung ξ folgt damit

$$\dot{M}_{\xi}^{\text{F}} = \rho^{\text{F}} \dot{V}_{\xi}^{\text{F}} = \rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} \dot{V}_{\xi} = \rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} A_{\emptyset} u_{\xi}, \quad (5.62)$$

wobei der Volumenstrom äquivalent zum Produkt der entsprechenden Querschnittsfläche A_{\emptyset} mit der Fluidgeschwindigkeit u_{ξ} (vgl. Gl. (3.71)) ist. Durch Anwenden der Definition des Massenstroms aus Gl. (5.62) im Transportterm der Gesamtmassenbilanz aus (5.59) ergibt sich daraus nach der Divergenz des zeilenweisen *Hadamard*-Produktes (vgl. (C.5)) die Gesamtmassenstromänderung zu

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^F \circ d\mathbf{x}) &= \left[\frac{\partial \dot{M}_x^F}{\partial x} dx + \frac{\partial \dot{M}_y^F}{\partial y} dy + \frac{\partial \dot{M}_z^F}{\partial z} dz \right] \\
&= \left[\frac{\partial}{\partial x} (\rho^F \varepsilon^F u_x) \underbrace{A_{yz} dx}_{dV} + \frac{\partial}{\partial y} (\rho^F \varepsilon^F u_y) \underbrace{A_{xz} dy}_{dV} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho^F \varepsilon^F u_z) \underbrace{A_{xy} dz}_{dV} \right].
\end{aligned} \quad (5.63)$$

Hierbei fasst der Geschwindigkeitsvektor mit $\mathbf{u} = [u_x \ u_y \ u_z]^\top$ die einzelnen Geschwindigkeiten der jeweiligen Raumrichtung zusammen. Zudem sind die einzelnen durchströmten Stirnflächen bei der Betrachtung eines infinitesimalen Bilanzelementes identisch ($A_{yz} = A_{xz} = A_{xy} = A_\emptyset$). Folglich lässt sich das differenzielle Volumenelement dV in Gl. (5.63) ausklammern:

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^F \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) dV} \quad (5.64)$$

Der letzte Teil der Gesamtmassenbilanz ist der durch den Sorptionsprozess bedingte Austauschmassenstrom \dot{M}_A^F zwischen der Bulk-Fluid- und der Partikelphase. Dieser Stoffstrom ist mit entgegengesetzter Richtung äquivalent zu dem Austauschmassenstrom der Partikelphase \dot{M}_A^P . Dementsprechend folgt dieser mit Anwendung von Gl. (5.56) zu

$$\dot{M}_A^F = -\dot{M}_A^P = -A^{\text{eff}} \sum_i^{N_K} \dot{m}_{A,i}^P = -\left(1 - \varepsilon^F\right) V \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i\right), \quad (5.65)$$

bzw. in differentieller Form – analog zu Gl. (5.57) – geschrieben mit

$$\boxed{d\dot{M}_A^F = -d\dot{M}_A^P = - \left[\left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i\right) \right] dV}. \quad (5.66)$$

Abschließend resultiert die Kontinuitätsgleichung der Bulk-Fluidphase durch Substitution der Terme der Gesamtmassenbilanz aus Gl. (5.59) mit den formalen Beziehungen nach Gl. (5.61), Gl. (5.64) sowie Gl. (5.66) für ein infinitesimales Bilanzelement ($dV \rightarrow 0$) aus

$$\boxed{
\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho^F \varepsilon^F)}_{\text{Akkumulation an Masse in der Bulk-Fluidphase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u})}_{\text{Transportmassenstrom innerhalb der Bulk-Fluidphase}} - \underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i\right)}_{\text{Austauschmassenstrom zwischen der Bulk-Fluid- & Partikelphase}}. \quad (5.67)$$

5.3.4 Komponentenbilanzierung im Festbett

Die Komponentenbilanz dient für die Bilanzierung des Stofftransportes einer Spezies i als Teil eines Mehrstoffsystems innerhalb sowie zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase im Festbett. Bilanziert werden pro Volumenelement die über einzelne Stirnflächen transportierten komponentenspezifischen Massenströme in der jeweiligen Raumrichtung $\dot{\mathbf{M}}_i^k = [\dot{M}_{x,i}^k \ \dot{M}_{y,i}^k \ \dot{M}_{z,i}^k]^\top$ sowie die durch seitlichen Austausch zwischen beiden Phasen umgesetzten Austauschmassenströme $\dot{M}_{A,i}^k$.

Die genannten Komponentenmassenströme führen wiederum zu einer Akkumulation an Masse M_i der jeweiligen Spezies im Bilinelement. Für die Herleitung der komponentenspezifischen Massenbilanzen wird gemäß Abb. 5.12 pro Phase k ein infinitesimal kleines Volumenelement bilanziert.

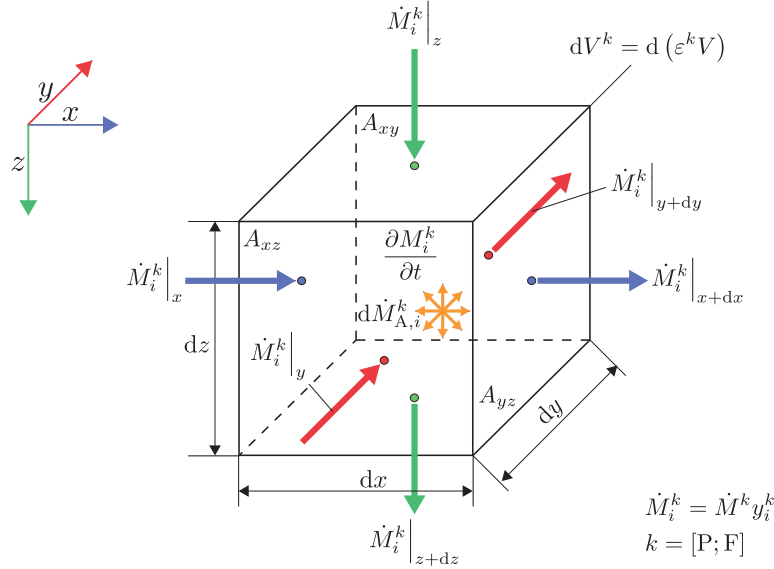


Abbildung 5.12: Komponentenbilanz eines infinitesimalen Volumenelementes im Festbett.

Die einzelnen komponentenspezifischen Massenströme sind innerhalb einer Phase als Produkt der Gesamtmasse mit dem jeweiligen Massenanteil definiert. Als Lösungsvariable der Komponentenbilanz wird demnach der Gewichtsanteil, der in der Bulk-Fluidphase über den Fluidmassenanteil y_i (äquivalent zu y_i^F) und in der Partikelphase vorzugsweise über die mittlere Beladung \bar{X}_i (anstatt y_i^P) ausgedrückt wird. Basierend auf der allgemeinen Form der Komponentenbilanz aus Abb. 5.12 werden nachfolgend im ersten Schritt die entsprechenden Bilanzgleichungen für die Partikelphase und im Anschluss darauf für die Bulk-Fluidphase aufgestellt.

Komponentenbilanz der Partikelphase

Analog zu der Herleitung der Gesamtmassenbilanz im Partikel aus Abschnitt 5.3.3 entfallen in der Komponentenbilanz der ortsfesten Partikelphase die über die Strinflächen transportierten Massenströme. Grund hierfür ist, dass lediglich an der Oberfläche des Partikels das Adsorptiv ad- oder desorbieren kann und nicht durch die feste Partikelphase selbst übertragen wird. Demnach folgt die allgemeine Form der Komponentenbilanz zu

$$\underbrace{\frac{\partial M_i^P}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse einer Komponente } i \text{ in der Partikelphase}} = \underbrace{d\dot{M}_{A,i}^P}_{\text{Austauschmassenstrom einer Komponente } i \text{ zwischen der Bulk-Fluid- \& Partikelphase}}. \quad (5.68)$$

Mit M_i^P wird die sich in der Partikelphase befindende Masse einer Komponente bezeichnet. Diese entspricht grundsätzlich dem Produkt des Massenanteils einer Spezies im Partikel y_i^P mit der

gesamten Partikelmasse M^P :

$$M_i^P = M^P y_i^P \quad (5.69)$$

Ferner setzt sich M^P aus der Feststoffmasse M^{PS} und der Fluidmasse M^{PF} innerhalb des Partikels (vgl. Gl. (5.48)) zusammen, wobei nur in den Poren des Partikels und nicht im Partikelfeststoff selbst ($M_i^{PS} = 0$) eine Fluidkomponente vorliegt. Infolgedessen vereinfacht sich Gl. (5.69) mit Einführung der mittleren Beladung \bar{X}_i nach Gl. (5.49) und der Substitution von M^{PS} mit der Beziehung aus Gl. (5.51) zu

$$\begin{aligned} M_i^P &= M^P y_i^P = (M^{PS} + M^{PF}) y_i^P = \underbrace{M_i^{PS}}_{=0} + \underbrace{M_i^{PF}}_{\bar{X}_i M^{PS}} = \bar{X}_i \underbrace{M^{PS}}_{\rho^P (1-\varepsilon^F) V} \\ &= \bar{X}_i \rho^P (1 - \varepsilon^F) V. \end{aligned} \quad (5.70)$$

Der formale Ausdruck der differentiellen Massenakkumulation innerhalb der Partikelphase folgt durch Einsetzen der Gl. (5.70) in die linke Seite der Komponentenbilanz aus Gl. (5.68) mit

$$\boxed{\frac{\partial M_i^P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\rho^P (1 - \varepsilon^F) \bar{X}_i] dV}. \quad (5.71)$$

Der komponentenspezifische Austauschmassenstrom zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase berechnet sich analog zu Gl. (5.54) aus dem flächenspezifischen Austauschmassenstrom einer Spezies gemäß Gl. (5.55) nach mehrfacher Umformung zu

$$\begin{aligned} \dot{M}_{A,i}^P &= A^{\text{eff}} \dot{m}_{A,i} = \underbrace{\frac{A^{\text{eff}}}{aV}}_{V^P} \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \\ &= (1 - \varepsilon^F) V \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i). \end{aligned} \quad (5.72)$$

Hierbei wird das Partikelvolumen mit Einführung der Bettporosität anhand von $V^P = (1 - \varepsilon^F)V$ substituiert. Nach Einsetzen der Gl. (5.72) in den Austauschterm auf der rechten Seite der Partikel-Komponentenbilanz aus Gl. (5.68) folgt daraus der dazugehörige differentielle Austauschmassenstrom einer Komponente mit

$$\boxed{d\dot{M}_{A,i}^P = [(1 - \varepsilon^F) \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i)] dV}. \quad (5.73)$$

Die differentielle Komponentenbilanz der Partikelphase ergibt sich durch Substitution der Beziehungen aus Gl. (5.71) und Gl. (5.73) in der Bilanzgleichung (5.68) für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) nach

$$\boxed{\underbrace{(1 - \varepsilon^F) \rho^P \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse einer Komponente } i \text{ in der Partikelphase}} = \underbrace{(1 - \varepsilon^F) \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i)}_{\text{Austauschmassenstrom einer Komponente } i \text{ zwischen der Partikel- \& Bulk-Fluidphase}}}. \quad (5.74)$$

An der Stelle wird analog zu der Kontinuitätsgleichung der Partikelphase aus Abschnitt 5.3.3 die Partikelphase als inkompressibel angenommen, sodass sich der Term $(1 - \varepsilon^F)\rho^P$ vor die partielle Ableitung schreiben lässt.

Komponentenbilanz der Bulk-Fluidphase

Im Gegensatz zur Partikelphase findet in der Bulk-Fluidphase ein zusätzlicher Komponentenmassenstrom über die Stirnflächen des Bilanzelementes statt, sodass die Komponentenbilanz der Bulk-Fluidphase eines infinitesimalen Volumenelementes (vgl. Abb. 5.12) einen zusätzlichen Transportterm aufweist:

$$\underbrace{\frac{\partial M_i^F}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse einer Komponente } i \text{ in der Bulk-Fluidphase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}_i^F \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transportmassenstrom einer Komponente } i \text{ innerhalb der Bulk-Fluidphase}} + \underbrace{d\dot{M}_{A,i}^F}_{\text{Austauschmassenstrom einer Komponente } i \text{ zwischen der Bulk-Fluid- \& Partikelphase}}. \quad (5.75)$$

Die Komponentenmasse der Bulk-Fluidphase berechnet sich aus dem Produkt der Gesamtfluidmasse zusammen mit dem Fluidmassenanteil ($y_i \equiv y_i^F$) und kann wie folgt geschrieben werden (vgl. Gl. (5.60)):

$$M_i^F = M^F y_i = \rho^F y_i V^F = \rho^F y_i \varepsilon^F V \quad (5.76)$$

Eingesetzt in den Akkumulationsterm aus Gl. (5.75) folgt daraus die transiente komponentenspezifische Massenänderung in einem differenziellen Volumenelement dV mit

$$\boxed{\frac{\partial M_i^F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (y_i \rho^F \varepsilon^F) dV}. \quad (5.77)$$

Über die Stirnflächen des Bilanzelementes wird pro Raumrichtung ξ ein Komponentenmassenstrom $\dot{M}_{\xi,i}^F$ transportiert, der sich formal über die Komponentengeschwindigkeit $u_{\xi,i}$ ausdrücken lässt (vgl. Gl. (5.62)):

$$\dot{M}_{\xi,i}^F = \underbrace{\rho_i^F}_{\rho^F y_i} \dot{V}_{\xi}^F = \rho^F y_i \varepsilon^F \dot{V}_{\xi} = \rho^F y_i \varepsilon^F A_{\emptyset} u_{\xi,i} \quad (5.78)$$

Die einzelnen Transportmassenströme werden im dreidimensionalen Raum innerhalb des Vektors $\dot{\mathbf{M}}_i^F = [\dot{M}_{x,i}^F \ \dot{M}_{y,i}^F \ \dot{M}_{z,i}^F]^\top$ zusammengefasst. Ferner lässt sich ebenfalls die Komponentengeschwindigkeit als Vektor mit $\mathbf{u}_i = [u_{x,i} \ u_{y,i} \ u_{z,i}]^\top$ schreiben. Analog zu der Änderung des Gesamttransportmassenstroms nach Gl. (5.63) folgt durch Anwendung der Gl. (5.78) im Transportterm der Komponentenbilanz aus Gl. (5.75) für die Änderung des komponentenspezifischen Transportmassenstroms in einem differenziellen Volumenelement die Beziehung

$$\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}_i^F \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot (\rho^F y_i \varepsilon^F \mathbf{u}_i) dV. \quad (5.79)$$

Die Komponentengeschwindigkeit setzt sich wiederum entsprechend der Stofftransportkinetik aus Kap. 3.4.3 nach Gl. (3.70) mit $u_{\xi,i} = u_{\xi} + u_{D,\xi,i}$ aus der konvektiven Geschwindigkeit u_{ξ} und der Diffusionsgeschwindigkeit $u_{D,\xi,i}$ der jeweiligen Raumrichtung ξ zusammen. Unter Berücksichtigung dieser Definition kann Gl. (5.79) in einen konvektiven und diffusiven Anteil aufgeteilt werden:

$$\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}_i^F \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot (\rho^F y_i \varepsilon^F \mathbf{u}) dV + \nabla \cdot (\rho^F y_i \varepsilon^F \mathbf{u}_{D,i}) dV \quad (5.80)$$

Mit $\mathbf{u} = [u_x \ u_y \ u_z]^\top$ werden die richtungsabhängigen Massenschwerpunktgeschwindigkeiten und durch $\mathbf{u}_{D,i} = [u_{D,x,i} \ u_{D,y,i} \ u_{D,z,i}]^\top$ die jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeiten zusammengefasst. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig vom Fluidmassenanteil und berechnet sich ausge-

hend von der Sorptionskinetik im Festbett aus Kap. 3.4.3 gemäß Gl. (3.74) – basierend auf dem 1. Fick'schen Gesetz – in vektorieller Form zu

$$\mathbf{u}_{D,i} = -\frac{\tilde{M}_i}{y_i \rho^F} \hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}} \nabla \tilde{\rho}_i^F. \quad (5.81)$$

Darin beschreibt der anisotrope effektive Dispersionstensor $\hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}}$ den Transportkoeffizient im Dispersionsmassenstrom, der durch eine dissipative Quervermischung des Strömungsprofils im Festbett während einer aufgeprägten Konvektionsströmung hervorgerufen wird. Die formale Beschreibung des nichtlinearen Dispersionstensors ist in Kap. 3.4.3 gezeigt und dieser wird anhand von Gl. (3.106) berechnet. Die molare Fluiddichte bzw. Konzentration $\tilde{\rho}_i^F$ einer Spezies i muss noch in Form der geforderten Lösungsvariable des Fluidmassenanteils ausgedrückt werden. Zusammen mit der Bestimmungsgleichung für den Molanteil (vgl. Gl. (3.80)) kann hierfür die Beziehung

$$\tilde{\rho}_i^F = \rho^F \tilde{y}_i = \frac{\rho^F}{\tilde{M}} \tilde{y}_i = \frac{\rho^F}{\tilde{M}} y_i \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_i} = y_i \frac{\rho^F}{\tilde{M}_i} \quad (5.82)$$

verwendet werden. Mit der Definition der Fluidkonzentration aus Gl. (5.82) ergibt sich die Diffusionsgeschwindigkeit gemäß Gl. (5.81) aus

$$\mathbf{u}_{D,i} = -\frac{\hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}}}{y_i \rho^F} \nabla (y_i \rho^F). \quad (5.83)$$

Durch Ersetzen der Diffusionsgeschwindigkeit aus Gl. (5.83) in Gl. (5.80) resultiert die Änderung des Transportmassenstroms einer Komponente nach

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}_i^F \circ d\mathbf{x}) = -\nabla \cdot (\rho^F y_i \varepsilon^F \mathbf{u}) dV + \nabla \cdot [\varepsilon^F \hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}} \nabla (y_i \rho^F)] dV}. \quad (5.84)$$

Als nächstes wird der komponentenspezifische Austauschmassenstrom zwischen der Bulk-Fluid- und Partikelphase betrachtet. Dieser ist äquivalent zu dem abfließenden Komponentenstoffstrom aus der Partikelphase und resultiert analog zu Gl. (5.72) aus dem LDF-Ansatz mit

$$\dot{M}_{A,i}^F = -\dot{M}_{A,i}^P = -A^{\text{eff}} \dot{m}_{A,i} = -\left(1 - \varepsilon^F\right) V \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i\right). \quad (5.85)$$

Für die differenzielle Änderung des komponentenspezifischen Austauschmassenstroms folgt ausgehend von der Gl. (5.85) der Austauschterm für die Komponentenbilanz der Bulk-Fluidphase nach Gl. (5.75) mit

$$\boxed{d\dot{M}_{A,i}^F = -\left[\left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i\right)\right] dV}. \quad (5.86)$$

Durch das Ersetzen des Akkumulationsterms aus Gl. (5.77), des Transportterms aus Gl. (5.84) sowie des Austauschterms aus Gl. (5.86) in Gl. (5.75) ergibt sich eine zusammengefasste Form der differenziellen Komponentenbilanz der Bulk-Fluidphase für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$):

$$\frac{\partial}{\partial t} (y_i \rho^F \varepsilon^F) = -\nabla \cdot (\rho^F y_i \varepsilon^F \mathbf{u}) + \nabla \cdot [\varepsilon^F \hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}} \nabla (y_i \rho^F)] - \left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i\right) \quad (5.87)$$

Die obige Komponentenbilanz der Bulk-Fluidphase ist direkt über die Fluiddichte sowie die Mas-

senschwerpunktgeschwindigkeit mit der entsprechenden Kontinuitätsgleichung (vgl. Gl. (5.67)) gekoppelt und ergibt sich aus der Summierung der Komponentenbilanzen. Dabei entfällt in der Kontinuitätsgleichung, gemäß den phänomenologischen Ansätzen in der Sorptionskinetik aus Kap. 3.4.3, infolge der ungerichteten statistischen Diffusionsbewegung der Diffusionsmassenstrom. Ein Beweis hierzu ist in Gl. (3.75) gezeigt. Durch Einsetzen der Kontinuitätsgleichung aus Gl. (5.67) in die Komponentenbilanz aus Gl. (5.87) kann diese in die gewünschte Schreibweise mit dem Fluidmasseanteil als Lösungsvariable überführt werden. Dazu ist im ersten Schritt der Akkumulationsterm (KG-Term 1) sowie der konvektive Transportterm (KG-Term 2) der Gl. (5.87) partiell abzuleiten:

$$\begin{aligned} \rho^F \varepsilon^F \frac{\partial y_i}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho^F \varepsilon^F)}_{\text{KG-Term 1}} y_i = & - \underbrace{(\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i}_{\text{KG-Term 2}} - \nabla \cdot (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) y_i + \nabla \cdot [\varepsilon^F \hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}} \nabla (y_i \rho^F)] \\ & - (1 - \varepsilon^F) \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i). \end{aligned} \quad (5.88)$$

Im zweiten Schritt ist es erforderlich, die Kontinuitätsgleichung aus Gl. (5.67) mit y_i zu multiplizieren und anschließend umzustellen:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho^F \varepsilon^F)}_{\text{KG-Term 1}} y_i + \underbrace{\nabla \cdot (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u})}_{\text{KG-Term 2}} y_i = - (1 - \varepsilon^F) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) y_i \quad (5.89)$$

An der Stelle können die beiden KG-Terme aus Gl. (5.89) in Gl. (5.88) ersetzt werden, woraus die endgültige Form der Komponentenbilanz der Bulk-Fluidphase resultiert:

$$\begin{aligned} \underbrace{\rho^F \varepsilon^F \frac{\partial y_i}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse einer Komponente } i \text{ in der Bulk-Fluidphase}} = & - \underbrace{(\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i}_{\text{konvektiver Massentransport einer Komponente } i \text{ in der Bulk-Fluidphase}} + \underbrace{\nabla \cdot [\varepsilon^F \hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}} \nabla (y_i \rho^F)]}_{\text{dispersiver Massenstrom einer Komponente } i \text{ in der Bulk-Fluidphase}} \\ & - \underbrace{(1 - \varepsilon^F) \rho^P \left[k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) - \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) y_i \right]}_{\text{Austauschmassenstrom einer Komponente } i \text{ zwischen der Bulk-Fluid- & Partikelphase}} \end{aligned} \quad (5.90)$$

5.3.5 Energiebilanzierung im Festbett

Hinsichtlich der Energiebilanzierung wird thermodynamisch zwischen der Gesamtenergiebilanz, der mechanischen sowie thermischen Energiebilanz unterschieden. In der Gesamtenergiebilanz werden alle bekannten Energieformen, die auf das Bilanzelement wirken, berücksichtigt. In Bezug auf die mechanische Energiebilanz werden hingegen, resultierend aus der Impulsbilanz, alle für die Bewegung eines Volumenelementes erforderlichen mechanischen Arbeiten bilanziert. Aus der Kopplung der mechanischen Energiebilanz mit der Gesamtenergiebilanz ergibt sich durch Substitution der kinetischen Energie die thermische Energiebilanz. Diese lässt sich entweder in Form der Enthalpie oder Temperatur formulieren. Für die vorliegende Energiebilanzierung im Festbett wird die thermische Energiebilanz hergeleitet, die als Lösungsvariable die Temperatur beinhaltet. Alle für die energetische Adsorberbilanzierung notwendigen phänomenologischen Modellansätze basieren auf den in Kap. 3.4.4 vorstellten Modelltheorien der Sorptionsenergetik. Bilanziert werden pro Phase

alle ein- und austretenden Energieströme der jeweiligen Raumrichtung $\dot{\mathbf{E}}^k = [\dot{E}_x^k \ \dot{E}_y^k \ \dot{E}_z^k]^\top$ sowie der durch seitlichen Austausch zwischen beiden Phasen umgesetzte Energiestrom \dot{E}_A^k . Diese Energieströme führen wiederum zu einer Speicherung an Energie E^k im jeweiligen Bilanzelement. Das Festbett wird hierbei, gemäß den Modellannahmen aus Kap. 5.3.2, als quasi-heterogenes System mit einer einheitlichen Temperatur in der gemeinsamen Partikel- und Bulk-Fluidphase angesehen, ohne mechanische Arbeiten, dissipativen Reibungsarbeiten, extern aufgeprägte volumetrische Energiequellen/-senken sowie der Wärmestrahlung. Zudem entfällt im ruhenden ortsfesten System die potenzielle Energie und es treten keine externen volumenspezifischen Arbeitsleitungen oder Wärmequellen/-senken durch eine chemische Reaktion auf. Die Energiebilanzierung wird entsprechend der Abb. 5.13 an einem infinitesimalen Volumenelement durchgeführt.

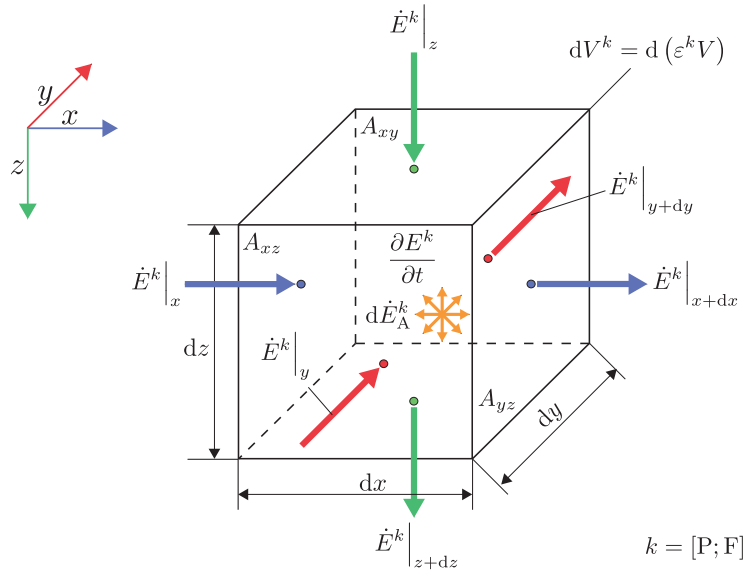


Abbildung 5.13: Energiebilanz eines infinitesimalen Volumenelementes im Festbett.

Die allgemeine Form der Energiebilanz schreibt sich pro Phase für ein infinitesimales Volumenelement mit

$$\underbrace{\frac{\partial E^k}{\partial t}}_{\text{Energieakkumulation innerhalb der Phase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^k \circ d\mathbf{x})}_{\text{Energietransport innerhalb der Phase}} + \underbrace{\dot{E}_A^k}_{\text{Energieaustausch zwischen benachbarten Phasen}}. \quad (5.91)$$

Bevor die Transportmechanismen der obigen Energiebilanz beschrieben werden, ist es wichtig im Vorfeld die konstitutiven Beziehungen für die einzelnen Terme der Energiebilanz aufzuführen, die für eine Überführung in eine thermische Energiebilanz relevant sind. Zunächst wird die Energie E^k [J] betrachtet. Diese setzt sich formal aus der inneren Energie U^k [J], der kinetischen Energie E_{kin}^k sowie der potenziellen Energie E_{pot}^k zusammen – vgl. Anhang A.1. In einem ortsfesten System kann die Energie nur in Form der inneren Energie und der kinetischen Energie $E_{\text{kin}}^k = M^k u^2/2$ gespeichert werden, sodass die potenzielle Energie $E_{\text{pot}}^k = M^k g z$ (mit z [m] als Höhe im Gravitationsfeld) entfällt. Die kinetische Energie ist außer für sehr hohe Geschwindigkeiten in der Regel gegenüber der inneren Energie wesentlich geringer und kann im Adsorber gemäß den Modellannahmen aus Kap. 5.3.2 vernachlässigt werden. Mit Einführung der Beziehung $H^k = U^k + pV^k$ für die Enthalpie

(vgl. Anhang A.2) ergibt sich die Gesamtenergie zu

$$E^k = U^k + \underbrace{E_{\text{kin}}^k}_{\approx 0} + \underbrace{E_{\text{pot}}^k}_{=0} = H^k - pV^k = M^k (h^k - pv^k) = V^k (\rho^k h^k - p). \quad (5.92)$$

In dieser spezifischen Formulierung entspricht $v^k = 1/\rho^k$ [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$] dem spezifischen Volumen und $h^k = H^k/M^k$ der spezifischen Enthalpie. Mit Einsetzen der Energie aus Gl. (5.92) in den Akkumulationsterm der Gesamtenergiebilanz aus Gl. (5.91) folgt für die akkumulierte Energie der Ausdruck

$$\frac{\partial E^k}{\partial t} = \frac{\partial(\rho^k h^k)}{\partial t} dV^k - \underbrace{\frac{\partial p}{\partial t}}_{\approx 0} dV^k = \frac{\partial(\rho^k h^k)}{\partial t} dV^k. \quad (5.93)$$

Im vorliegenden Fall einer isobaren Zustandsänderung entfällt der Druckterm aus Gl. (5.93), sodass sich die akkumulierte Energie lediglich aus der zeitlichen Ableitung der Enthalpie ergibt. Die spezifische Enthalpie stellt eine Fundamentalgleichung dar, die durch Substitution der spezifischen Entropie s^k [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] in eine kalorische EOS in Abhängigkeit von der Temperatur zu $h^k(T^k, p, \mathbf{y}^k)$ transformiert werden kann – vgl. Anhang A.2. Durch Bildung des totalen Differenzials der spezifischen Enthalpie ergibt sich die Beziehung

$$\begin{aligned} dh^k &= \underbrace{\left(\frac{\partial h^k}{\partial T^k} \right)_{p, y_i^k}}_{=c_p^k} dT^k + \underbrace{\left(\frac{\partial h^k}{\partial p} \right)_{T^k, y_i^k}}_{=v^k(1-\beta_V^k T^k)} dp + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} \left(\frac{\partial h^k}{\partial y_i^k} \right)_{T^k, p, y_{j \neq i}^k}}_{=h_i^k} dy_i^k \\ &= c_p^k dT^k + \underbrace{v^k(1-\beta_V^k T^k)}_{\approx 0} dp + \sum_{i=1}^{N_K} h_i^k dy_i^k = c_p^k dT^k + \sum_{i=1}^{N_K} h_i^k dy_i^k. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Der erste Term beschreibt die akkumulierte Wärmemenge mit einer darin enthaltenen spezifischen (isobaren) Wärmekapazität c_p^k . Mit dem zweiten Term wird die spezifische mechanische Arbeit beschrieben, die sich aus der technischen Arbeit und der Arbeit durch Volumenausdehnung mit einem thermischen Volumenexpansionskoeffizient β_V^k zusammensetzt. Für den vorliegenden Fall einer isobaren Zustandsänderung entfällt dieser Term. Der letzte Anteil in Gl. (5.94) enthält die partielle spezifische Enthalpie einer Spezies h_i^k [J kg^{-1}] des Mehrstoffsystems.

Innerhalb einer Phase findet in jeder Raumrichtung ξ ein Energiestrom \dot{E}_ξ^k statt, der sich aus verschiedenen Energieformen zusammensetzt. Pro Raumrichtung wird durch das Festbett eine Gesamtmasse \dot{M}_ξ^k transportiert, die eine innere Energie ($u^k = h^k - pv^k$) mit sich führt. Ferner entsteht durch den Volumenstrom \dot{V}_ξ^k bei gegebenem Druck eine Verschiebearbeit, die sich klassischerweise aus dem Produkt des Druckes mit dem Volumenstrom bzw. umgeformt auch mit $p\dot{V}_\xi^k = p\dot{M}_\xi^k v^k$ bestimmen lässt. Zusätzlich dazu findet im Festbett ein dispersiver Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Dis}, \xi}^k$ statt. Daraus folgt der transportierte Energiestrom \dot{E}_ξ^k pro Raumrichtung (vgl. (3.118)) zu

$$\dot{E}_\xi^k = \dot{M}_\xi^k (h^k - pv^k) + \dot{M}_\xi^k pv^k + \dot{Q}_{\text{Dis}, \xi}^k = \dot{M}_\xi^k h^k + \dot{Q}_{\text{Dis}, \xi}^k = \underbrace{\dot{H}_\xi^k}_{\text{Enthalpiestrom}} + \underbrace{\dot{Q}_{\text{Dis}, \xi}^k}_{\text{dispersiver Wärmestrom}}. \quad (5.95)$$

Der Enthalpiestrom \dot{H}_ξ^k setzt sich aus der Verschiebearbeit sowie der mit dem Gesamtmassenstrom transportierten inneren Energie zusammen. Dieser bildet sich aus der Summe der Komponentenenthalpieströme und kann anhand der Definition des Massenstroms nach Gl. (3.71) in seine

konvektiven und diffusiven Beiträge aufgeteilt werden. Mit anschließender Substitution der Komponentengeschwindigkeit u_i gemäß Gl. (3.70) folgt daraus die geschwindigkeitsabhängige Form des Enthalpiestroms ((3.119)) mit

$$\begin{aligned}\dot{H}_\xi^k &= \dot{M}_\xi^k h^k = \sum_{i=1}^{N_K} \dot{M}_{\xi,i}^k h_i^k = \rho^k A_\emptyset \sum_{i=1}^{N_K} h_i^k y_i^k u_{\xi,i} \\ &= \rho^k A_\emptyset \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} h_i y_i^k u_\xi}_{h^k u_\xi} + \rho^k A_\emptyset \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} h_i^k y_i^k u_{D,\xi,i}}_{=0} = \rho^k h A_\emptyset u_\xi.\end{aligned}\quad (5.96)$$

In der obigen Formulierung entfällt die Summe der diffusiven Enthalpieströme, da sich entsprechend Gl. (3.75) in Summe alle diffusiven Massenströme im Bilanzsystem wieder aufheben. Der dispersive Wärmestrom aus Gl. (5.95) fasst die über die Systemoberfläche transportierten Energieströme durch Wärmeleitung sowie Wärmestrahlung mit

$$\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^k = A_\emptyset \dot{q}_{\text{Dis},\xi}^k = A_\emptyset \dot{q}_{\text{Wl},\xi}^k + \underbrace{A_\emptyset \dot{q}_{\text{St},\xi}^k}_{\approx 0} \quad (5.97)$$

zusammen, wobei die Wärmestrahlung im Festbett gemäß den Modellannahmen aus Kap. 5.3.2 vernachlässigt werden kann. Die Wärmeleitung ist ein anisotroper Energietransport und lässt sich im Allgemeinen durch das *Fourier'sche* Gesetz (vgl. (3.121)) mit

$$\dot{q}_{\text{Wl},\xi}^k = -\lambda_\xi^k \frac{\partial T^k}{\partial \xi} \quad (5.98)$$

beschreiben, worin λ_ξ^k den anisotropen Wärmeleitungskoeffizient einer Phase in der jeweiligen Raumrichtung ξ darstellt.

Der Austauschenergiestrom aus Gl. (5.91) beschreibt den Energieaustausch zwischen dem Partikel und dessen umgebender Bulk-Fluidphase. Zwischen beiden Phasen wird durch den komponentenweisen Austauschmassenstrom $\dot{M}_{A,i}^k$ eine partielle Austauschenthalpie $h_{A,i}^k$ sowie ein Wärmestrom \dot{q}_A^k übertragen, sodass sich der gesamte Austauschenergiestrom zu

$$\dot{E}_A^k = \dot{M}_A^k (h_A^k - p v_A^k) + \dot{M}_A^k p v_A^k + A^{\text{eff}} \dot{q}_A^k = \sum_{i=1}^{N_K} \left(\dot{M}_{A,i}^k h_{A,i}^k \right) + A^{\text{eff}} \dot{q}_A^k \quad (5.99)$$

ergibt. Die Wärmeübertragung findet in der an der effektiven Oberfläche der beiden angrenzenden Phasen statt, die sich über die volumenspezifische Oberfläche a^V als Produkt mit dem jeweiligen Phasenvolumen ($A^{\text{eff}} = a^V V^k$) ausdrücken lässt. Wie bereits beim Stofftransport in der Grenzschicht (vgl. Kap. 3.4.3) kann auch für den Wärmetransport ein LDF-Ansatz angesetzt werden, der sich durch ein lineares Temperaturgefälle zwischen der zu betrachtenden Phase k und der Nachbarphase $k+1$ einstellt (vgl. (3.136)) und mit

$$\dot{q}_A^k = \alpha^k (T^k - T^{k+1}) \quad (5.100)$$

beschrieben werden kann. Mit α^k wird der Wärmeübertragungskoeffizient eingeführt, der als Reziprokwert den Wärmeübertragungswiderstand zwischen zwei angrenzenden Phasen wiedergibt. Nach Einsetzen der Beziehungen aus Gl. (5.99) mit (5.100) in die Gesamtenergiebilanz aus Gl. (5.91) folgt

daraus der Austauschenergiestrom zwischen den benachbarten Phasen mit

$$\dot{E}_A^k = \sum_{i=1}^{N_K} \left(\dot{M}_{A,i}^k h_{A,i}^k \right) + A^{\text{eff}} \alpha^k \left(T^k - T^{k+1} \right). \quad (5.101)$$

Bevor die Energiebilanz des gesamten Festbettes aufgestellt wird, ist es erforderlich, die Partikel- und Bulk-Fluidphase zunächst separat zu bilanzieren und durch anschließende Kopplung beider Energiebilanzen die endgültige Form für das Festbett zu formulieren. Begonnen wird nachstehend mit der Energiebilanz der Partikelphase.

Energiebilanz der Partikelphase

Die Akkumulation bzw. Speicherung von Energie innerhalb der Partikelphase wird durch die Änderung des Energiemassenstroms über die Stirnflächen des Bilanzelementes und durch den Energieaustausch mit der Bulk-Fluidphase hervorgerufen. Die allgemeine Form der Energieerhaltung für ein differenzielles Volumenelement der Partikelphase schreibt sich hierbei mit

$$\underbrace{\frac{\partial E^P}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in der Partikelphase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^P \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transportenergiestrom innerhalb der Partikelphase}} + \underbrace{d\dot{E}_A^P}_{\text{Austauschenergiestrom zwischen der Partikel- & Bulk-Fluidphase}}. \quad (5.102)$$

Diese Energiebilanz ist noch mit der Temperatur als Lösungsvariable umzuformulieren. Dazu wird zunächst der Akkumulationsterm betrachtet. Nach Wegfall der kinetischen und potenziellen Energie der unbewegten und undurchlässigen Partikelphase setzt sich die Gesamtenergie im Partikel allein durch die dazugehörige innere Energie zusammen. Diese kann wiederum gemäß Gl. (5.92) und mit der Definition des Partikelvolumens $V^P = (1 - \varepsilon^F)V$ in Abhängigkeit von der spezifischen Enthalpie mit

$$E^P = U^P = M^P (h^P - p v^P) = \rho^P \underbrace{V^P}_{(1-\varepsilon^F)V} (h^P - p v^P) = (1 - \varepsilon^F) (\rho^P h^P - p) V \quad (5.103)$$

geschrieben werden. Für die Energieakkumulation aus Gl. (5.102) folgt gemeinsam mit der partiellen Ableitung von Gl. (5.103) und dem Entfall der Druckänderung für den isobaren Festbettbetrieb die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^P}{\partial t} &= (1 - \varepsilon^F) \frac{\partial}{\partial t} (\rho^P h^P) dV - (1 - \varepsilon^F) \underbrace{\frac{\partial p}{\partial t}}_{=0} dV \\ &= (1 - \varepsilon^F) \rho^P \frac{\partial h^P}{\partial t} dV + (1 - \varepsilon^F) h^P \frac{\partial \rho^P}{\partial t} dV. \end{aligned} \quad (5.104)$$

Die Änderung der spezifischen Enthalpie im Mehrstoffsystem lässt sich durch das dazugehörige totale Differenzial (vgl. Gl. (5.94)) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Feststoffkonzentration bzw. der mittleren Beladung ($y_i^P \equiv \bar{X}_i$) mit

$$dh^P = c_p^P dT^P + \sum_{i=1}^{N_K} h_i^P d\bar{X}_i \quad (5.105)$$

substituieren. An der Stelle entfällt ebenfalls der Druckterm, der die spezifische mechanische Arbeit im nicht-isobaren Zustand beschreibt. Nach Einsetzen der Beziehung aus Gl. (5.105) in Gl. (5.104) resultiert für die Energieakkumulation im Partikel der Ausdruck

$$\frac{\partial E^P}{\partial t} = (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} + \rho^P \sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^P \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} \right) dV + h^P \frac{\partial \rho^P}{\partial t} \right] dV. \quad (5.106)$$

Die obere Gleichung kann weiter vereinfacht werden, indem die spezifische Enthalpie mit

$$h^P = \sum_{i=1}^{N_K} h_i^P \bar{X}_i \quad (5.107)$$

als Produkt der partiellen Enthalpie und der Partikelbeladung im letzten Term ersetzt wird:

$$\frac{\partial E^P}{\partial t} = (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} + \rho^P \sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^P \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} \right) + \sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^P \bar{X}_i \frac{\partial \rho^P}{\partial t} \right) \right] dV \quad (5.108)$$

Nach einer Zusammenfassung beider Summenterme ergibt sich die transiente Änderung der Energie im Partikel schließlich zu

$$\boxed{\frac{\partial E^P}{\partial t} = (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^P \frac{\partial}{\partial t} (\rho^P \bar{X}_i) \right) \right] dV}. \quad (5.109)$$

Als nächstes wird der Transportenergiestrom innerhalb des Bilanzelementes bestimmt. Der Energiestrom \dot{E}_ξ^P fasst gemäß Gl. (5.95) die Enthalpieströme \dot{H}_ξ^P sowie die dispersiven Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^P$ der jeweiligen Raumrichtung ξ zusammen. Da innerhalb der Partikelphase selbst kein Stofftransport stattfindet, sondern ausschließlich an der Phasengrenze zur Bulk-Fluidphase ein Enthalpiestrom ausgetauscht wird, berechnet sich der Transportenergiestrom über die einzelnen Stirnflächen des Bilanzelementes allein aus dem dispersiven Wärmestrom nach

$$\dot{E}_\xi^P = \underbrace{\dot{H}_\xi^P}_{=0} + \dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^P = \dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^P. \quad (5.110)$$

Der Dispersionswärmestrom $\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^P$ wird bei Vernachlässigung der Wärmestrahlung allein durch die Wärmeleitung bestimmt. Infolgedessen ergibt sich der dispersive Wärmestrom als Wärmeleitungsstrom $\dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^P$ durch Anwendung des *Fourier'schen* Gesetzes für den flächenspezifischen Wärmeleitungsstrom $\dot{q}_{\text{Wl},\xi}^P$ (vgl. Gl. (5.98)) aus

$$\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^P = \dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^P = A_\emptyset \dot{q}_{\text{Wl},\xi}^P = -A_\emptyset \lambda_\xi^P \frac{\partial T^P}{\partial \xi}. \quad (5.111)$$

Die vektorielle Änderung des Energiestroms im Bilanzvolumen eines Partikels $dV^P = (1 - \varepsilon^F)dV$ folgt ausgehend von der allgemeinen Energiebilanz nach Gl. (5.102) durch Anwendung der Beziehungen aus Gl. (5.110) und Gl. (5.111) als Skalarprodukt (vgl. Gl. (C.5)) mit

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^P \circ d\mathbf{x}) = - (1 - \varepsilon^F) \left[\nabla \cdot (\dot{\boldsymbol{\lambda}}^P \nabla T^P) \right] dV}. \quad (5.112)$$

Da der Energiestrom eine vektorielle Größe ist, muss für die Wärmeleitung anstatt des skalaren Wärmeleitungskoeffizienten der Wärmeleitungstensor $\hat{\lambda}^P$ angesetzt werden.

Für die finale Beschreibung der thermischen Partikel-Energiebilanz fehlt noch der Austauschenergiestrom \dot{E}_A^P zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase. Dieser lässt sich gemäß Gl. (5.99) in einen Enthalpie- und Wärmestrom aufteilen:

$$\dot{E}_A^P = \sum_{i=1}^{N_K} \left(\dot{M}_{A,i}^P h_{A,i}^P \right) + \dot{Q}_A^P \quad (5.113)$$

Der darin enthaltene komponentenspezifische Austauschmassenstrom $\dot{M}_{A,i}^P$ wurde bereits als Teil der Komponentenbilanz im Partikel in Kap. 5.3.4 hergeleitet – vgl. Gl. (5.73). Der Austauschwärmestrom kann durch einen LDF-Ansatz (vgl. Gl. (5.100)) mit

$$\dot{Q}_A^P = \underbrace{A^{\text{eff}}}_{a^V V^P} \dot{q}_A^P = a^V V^P \alpha^P (T^P - T^F) \quad (5.114)$$

beschrieben werden. Darin ist als Triebkraft die Temperaturdifferenz zwischen der Partikel- und der Bulk-Fluidphase angesetzt, die wiederum durch den Wärmeübertragungskoeffizienten α^P limitiert ist. Die effektive Austauschoberfläche ist dabei als Produkt der volumenspezifischen Austauschoberfläche a^V mit dem Partikelvolumen $V^P = (1 - \varepsilon^F)V$ definiert (vgl. Gl. (3.68)). Entsprechend folgt mit Kenntnis des komponentenspezifischen Austauschmassenstroms aus Gl. (5.73) und des Austauschwärmestroms nach Gl. (5.114) der differenzielle Austauschenergiestrom aus Gl. (5.113) im Bilanzraum des Partikels zu

$$\boxed{d\dot{E}_A^P = (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) h_{A,i}^P + a^V \alpha^P (T^P - T^F) \right] dV}. \quad (5.115)$$

Nachdem alle drei Terme der Partikel-Energiebilanz bekannt sind, lässt sich abschließend die thermische Energiebilanz für ein dazugehöriges differenzielles Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) aufstellen. Dazu sind die Beziehungen aus Gl. (5.109), Gl. (5.112) und Gl. (5.115) in die Bilanz aus Gl. (5.102) einzusetzen:

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^P \frac{\partial}{\partial t} (\rho^P \bar{X}_i) \right)}_{\text{KG-Term}} \right] &= (1 - \varepsilon^F) \left[\nabla \cdot (\hat{\lambda}^P \nabla T^P) \right] \\ &+ (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) h_{A,i}^P + a^V \alpha^P (T^P - T^F) \right] \end{aligned} \quad (5.116)$$

Die obige Energiebilanz ist unmittelbar mit der Kontinuitätsgleichung für die Partikelphase gekoppelt. Infolgedessen lässt sich der zweite Akkumulationsterm auf der linken Seite der Gl. (5.116) durch die Kontinuitätsbeziehung substituieren. Dazu ist die Kontinuitätsgleichung aus Gl. (5.58) im ersten Schritt mit der partiellen Enthalpie und der Partikeldichte ($\rho^P h_i^P$) zu multiplizieren:

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} h_i^P \frac{\partial}{\partial t} (\rho^P \bar{X}_i)}_{\text{KG-Term}} = \sum_i^{N_K} \rho^P k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) h_i^P \quad (5.117)$$

Durch Substitution des KG-Terms aus Gl. (5.116) mit dem Ausdruck aus Gl. (5.117) folgt daraus die gesuchte Form der thermischen Energiebilanz für die Partikelphase in einem infinitesimalen Bilanzelement mit

$$\underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in der Partikelphase}} = \underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \left[\nabla \cdot \left(\hat{\lambda}^P \nabla T^P \right) \right]}_{\text{Wärmeleitung innerhalb der Partikelphase}} + \underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} \left(X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i \right) \left(h_{A,i}^P - h_i^P \right) \right]}_{\text{Austauschenthalpiestrom zwischen der Partikel- & Bulk-Fluidphase}} + \underbrace{\left(1 - \varepsilon^F\right) \left[a^V \alpha^P \left(T^P - T^F \right) \right]}_{\text{Austauschwärmestrom zwischen der Partikel- & Bulk-Fluidphase}}. \quad (5.118)$$

Auf Grund der Annahme einer inkompressiblen Partikelphase kann an der Stelle die Partikeldichte ohne eine partielle Ableitung außerhalb des Differenzials geschrieben werden.

Energiebilanz der Bulk-Fluidphase

In analoger Weise zur Energiebilanz der Partikelphase folgt nach differenzieller Bilanzierung der Bulk-Fluidphase die Beziehung

$$\underbrace{\frac{\partial E^F}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in der Bulk-Fluidphase}} = - \underbrace{\nabla \cdot \left(\dot{E}^F \circ d\mathbf{x} \right)}_{\text{Transportenergiestrom innerhalb der Bulk-Fluidphase}} + \underbrace{d\dot{E}_A^F}_{\text{Austauschenergiestrom zwischen der Bulk-Fluid- & Partikelphase}}. \quad (5.119)$$

Die Änderung der akkumulierten Energie innerhalb der Bulk-Fluidphase wird auf gleiche Weise wie für die Partikelphase gemäß Gl. (5.104) unter Vernachlässigung der Druckänderung ($\partial p / \partial t = 0$) innerhalb des Bulk-Fluidvolumens $V^F = (\varepsilon^F V)$ mit

$$\frac{\partial E^F}{\partial t} = \varepsilon^F \rho^F \frac{\partial h^F}{\partial t} dV + \varepsilon^F h^F \frac{\partial \rho^F}{\partial t} dV \quad (5.120)$$

in einen Term mit der transienten Änderung der spezifischen Enthalpie sowie der Dichte aufgeteilt. Die spezifische Enthalpieänderung der Bulk-Fluidphase kann wiederum äquivalent zu Gl. (5.105) über das entsprechende totale Differenzial mit

$$dh^F = c_p^F dT^F + \sum_{i=1}^{N_K} h_i^F dy_i \quad (5.121)$$

in eine temperatur- und massenanteilabhängige Form umgeschrieben werden. Hierbei entfällt gemäß den Modellannahmen aus Abschnitt 5.3.2 die Druckabhängigkeit der Enthalpie. Gemeinsam mit

dem totalen Differenzial aus Gl. (5.121) folgt die Änderung der spezifischen Enthalpie der Bulk-Fluidphase aus Gl. (5.120) zu

$$\frac{\partial E^F}{\partial t} = \varepsilon^F \left[\rho^F c_p^F \frac{\partial T^F}{\partial t} + \rho^F \sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^F \frac{\partial y_i}{\partial t} \right) dV + h^F \frac{\partial \rho^F}{\partial t} \right] dV. \quad (5.122)$$

Ferner bildet sich h^F aus der Summe aller partiellen Enthalpien im Produkt mit den jeweiligen Fluidmassenanteilen:

$$h^F = \sum_{i=1}^{N_K} h_i^F y_i \quad (5.123)$$

Durch Substitution von h^F in Gl. (5.122) mit der obigen Formel und dem anschließenden Zusammenfassen der Summenterme folgt daraus die gewünschte Form des energetischen Akkumulations-terms für die Bulk-Fluidphase mit

$$\boxed{\frac{\partial E^F}{\partial t} = \varepsilon^F \left[\rho^F c_p^F \frac{\partial T^F}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^F \frac{\partial}{\partial t} (\rho^F y_i) \right) \right] dV}. \quad (5.124)$$

Im Energiestrom \dot{E}_ξ^F , der innerhalb der Bulk-Fluidphase transportiert wird, ist es erforderlich, neben dem dispersiven Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^F$ auch den Enthalpiestrom \dot{H}_ξ^F zu berücksichtigen:

$$\dot{E}_\xi^F = \dot{H}_\xi^F + \dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^F \quad (5.125)$$

Der Enthalpiestrom resultiert aus dem Transportmassenstrom \dot{M}_ξ . Dieser transportiert pro Koordinate ξ innerhalb der Phase über die jeweilige Querschnittsfläche eine spezifische Enthalpie. Entsprechend der Gl. (5.96) lässt sich der ein- und ausgetragene Enthalpiestrom der Bulk-Fluidphase mit der jeweiligen Fluidgeschwindigkeit u_ξ mit

$$\dot{H}_\xi^F = \dot{M}_\xi h^F = \rho h^F A_\emptyset u_\xi. \quad (5.126)$$

schreiben. Wie bereits für die Partikelphase (vgl. Gl. (5.111)) setzt sich auch hierbei der Dispersionswärmestrom (unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung) allein aus der Wärmeleitung zusammen. Dieser ist nach dem *Fourier'schen* Gesetz pro Raumrichtung durch einen örtlichen Temperaturgradienten (vgl. Gl. (5.98)) zusammen mit dem dazugehörigen anisotropen Wärmeleitungskoeffizient der Bulk-Fluidphase λ_ξ^F definiert:

$$\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^F = -A_\emptyset \lambda_\xi^F \frac{\partial T^F}{\partial \xi} \quad (5.127)$$

Die Änderung des gesamten Transportenergiestroms innerhalb der Bulk-Fluidphase ergibt sich durch Einsetzen der Gl. (5.125) – Gl. (5.127) in Gl. (5.119) als Skalarprodukt im entsprechenden Bilanzvolumen $V^F = (\varepsilon^F V)$:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^F \circ d\mathbf{x}) &= \varepsilon^F \left[\nabla \cdot (\rho^F h^F \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\hat{\boldsymbol{\lambda}}^F \nabla T^F) \right] dV \\ &= \varepsilon^F \left[(\rho^F \mathbf{u}) \cdot \nabla h^F + h^F \cdot \nabla (\rho^F \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\hat{\boldsymbol{\lambda}}^F \nabla T^F) \right] dV \end{aligned} \quad (5.128)$$

An der Stelle bezeichnet $\hat{\boldsymbol{\lambda}}^F$ den anisotropen Wärmeleitungstensor der Bulk-Fluidphase.

Analog zu der Änderung des Transportmassenstroms aus Gl. (5.63) sind auch in Gl. (5.128) die Stirnflächen des Volumenelementes identisch und werden demnach im Skalarprodukt mit dem jeweiligen Ortsvektor verrechnet ($A_{yz}dx = A_{xz}dy = A_{xy}dz = dV$) und als differenzielles Volumenelement ausgeklammert – vgl. Anhang C.2.1. Ferner lässt sich in Gl. (5.128) die spezifische Enthalpie im Ortsgradienten ∇h^F mit dem totalen Differenzial aus Gl. (5.121) ersetzen und gleichzeitig gemäß der Beziehung aus Gl. (5.91) h^F als Summe aller partiellen Enthalpien umschreiben. Nach mehreren Umformungen und dem Zusammenfassen der sich ergebenden Summenterme resultiert daraus die Änderung aller Energieströme im differenziellen Volumenelement der Bulk-Fluidphase aus

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^F \circ d\mathbf{x}) = \varepsilon^F \left[(\rho^F c_p^F \mathbf{u}) \cdot \nabla T^F - \nabla \cdot (\hat{\lambda}^F \nabla T^F) \right] dV + \varepsilon^F \left[\sum_{i=1}^N \left[(\rho^F h_i^F \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i + (h_i^F y_i) \cdot \nabla (\rho^F \mathbf{u}) \right] \right] dV}. \quad (5.129)$$

Als letzter Teil der Herleitung einer thermischen Energiebilanz ist für die Bulk-Fluidphase noch der dazugehörige Austauschenergiestrom \dot{E}_A^F zu beschreiben. Dieser findet an der effektiven Phasengrenze der beiden Phasen statt. Zusammengesetzt ist der Austauschenergiestrom – analog zum Austauschenergiestrom der Partikelphase (vgl. Gl. (5.113)) – aus der Summe aller partiellen Austauschenthalpien $h_{A,i}^F$, die über den jeweiligen Austauschmassenstrom $\dot{M}_{A,i}^F$ in die Bulk-Fluidphase eingetragen werden, und einem Austauschwärmestrom \dot{Q}_A^F :

$$\dot{E}_A^F = \sum_{i=1}^{N_K} (\dot{M}_{A,i}^F h_{A,i}^F) + \dot{Q}_A^F \quad (5.130)$$

Der Austauschwärmestrom lässt sich wie bereits für die Partikelphase aus Gl. (5.114)) mit einem LDF-Ansatz beschreiben:

$$\dot{Q}_A^F = \underbrace{A^{\text{eff}}}_{a^V V^F} \dot{q}_A^F = \alpha^F (T^F - T^P) = a^V V^F \alpha^F (T^F - T^P) \quad (5.131)$$

Der komponentenspezifische Austauschmassenstrom aus Gl. (5.130) wurde bereits in Kap. 5.3.4 in Bezug auf die Herleitung der Komponentenbilanz für die Bulk-Fluidphase formuliert und ist entsprechend aus Gl. (5.85) zu entnehmen. Durch die Substitution der Parameter $\dot{M}_{A,i}^F$ aus Gl. (5.85) und \dot{Q}_A^F aus Gl. (5.131) in Gl. (5.130) folgt daraus der differenzielle Austauschenergiestrom in der Bulk-Fluidphase unter Anwendung von $V^F = \varepsilon^F V$ zu

$$\boxed{d\dot{E}_A^F = - \left[(1 - \varepsilon^F) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) h_{A,i}^F - \varepsilon^F a^V \alpha^F (T^F - T^P) \right] dV}. \quad (5.132)$$

Anhand der Kombination der Beziehungen aus Gl. (5.124), Gl. (5.129) und Gl. (5.132) mit der Energiebilanz der Bulk-Fluidphase aus Gl. (5.119) kann diese für ein infinitesimal kleines Volumen-

element ($dV \rightarrow 0$) zunächst mit

$$\begin{aligned}
 \varepsilon^F \left[\rho^F c_p^F \frac{\partial T^F}{\partial t} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^F \frac{\partial}{\partial t} (\rho^F y_i) \right)}_{\text{KG-Term 1}} \right] &= -\varepsilon^F \left[(\rho^F c_p^F \mathbf{u}) \cdot \nabla T^F - \nabla \cdot (\hat{\lambda}^F \nabla T^F) \right] \\
 + \varepsilon^F \left[\underbrace{\sum_{i=1}^N \left[(\rho^F h_i^F \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i + (h_i^F y_i) \cdot \nabla (\rho^F \mathbf{u}) \right]}_{\text{KG-Term 2}} \right] & \\
 - (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) h_{A,i}^F \right] &- \varepsilon^F [a^V \alpha^F (T^F - T^P)]
 \end{aligned} \tag{5.133}$$

ausdrückt werden. In der obigen Bilanz finden sich Terme, die durch die direkte Kopplung mit der entsprechenden Kontinuitätsbilanz aus Gl. (5.67) ersetzbar sind. Dazu ist es erforderlich, die genannte Kontinuitätsbilanz mit h^F zu multiplizieren und anschließend wie folgt umzustellen:

$$h^F \frac{\partial}{\partial t} (\rho^F \varepsilon^F) + h^F \nabla \cdot (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) = -h^F (1 - \varepsilon^F) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \tag{5.134}$$

Nach partieller Ableitung des konvektiven Terms und der Verwendung der Schreibweise von h^F als Summenprodukt aller partiellen Enthalpien mit dem jeweiligen Massenanteil gemäß Gl. (5.123) folgt daraus der Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon^F \left[\underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} \left(h_i^F \frac{\partial}{\partial t} (\rho^F y_i) \right)}_{\text{KG-Term 1}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left[(\rho^F h_i^F \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i + (h_i^F y_i) \cdot \nabla (\rho^F \mathbf{u}) \right]}_{\text{KG-Term 2}} \right] & \\
 = - (1 - \varepsilon^F) \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) h_i^F &
 \end{aligned} \tag{5.135}$$

Abschließend lassen sich die KG-Terme der Energiebilanz aus Gl. (5.133) mit den aus Gl. (5.135) austauschen. Daraus resultiert die finale Form der differentiellen Energiebilanz eines infinitesimalen Bilanzelementes in der Bulk-Fluidphase:

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\varepsilon^F \rho^F c_p^F \frac{\partial T^F}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in der Bulk-Fluidphase}} &= - \underbrace{\varepsilon^F [(\rho^F c_p^F \mathbf{u}) \cdot \nabla T^F]}_{\text{Enthalpiestrom durch Massentransport innerhalb der Partikelphase}} + \underbrace{\varepsilon^F [\nabla \cdot (\hat{\lambda}^F \nabla T^F)]}_{\text{Wärmeleitung innerhalb der Bulk-Fluidphase}} \\
 - (1 - \varepsilon^F) \left[\underbrace{\rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) (h_{A,i}^F - h_i^F)}_{\text{Austauschenenthalpiestrom zwischen der Bulk-Fluid- & Partikelphase}} \right] & \\
 - \underbrace{\varepsilon^F [a^V \alpha^F (T^F - T^P)]}_{\text{Austauschwärmestrom zwischen der Bulk-Fluid- & Partikelphase}} &
 \end{aligned} \tag{5.136}$$

Energiebilanz des Festbettes

Entsprechend der Modellannahmen aus Kap. 5.3.2 können für die gegebenen Betriebsbedingungen in einem technisch relevanten Adsorber die Temperaturunterschiede zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase mit guter Näherung vernachlässigt ($T^P \equiv T^F \equiv T$) werden. Auf Grund dessen lassen sich die heterogenen Energiebilanzen der einzelnen Phasen zu einer gemeinsamen quasi-heterogenen Energiebilanz des gesamten Festbettes koppeln. Dazu sind beide Energiebilanzen aus Gl. (5.118) und Gl. (5.136) zu addieren. Dieser Abschnitt bezieht sich auf die formulierten Modelltheorien in Kap. 3.4.4 bzgl. der Sorptionsenergetik. Darin sind die erforderlichen phänomenologischen Beziehungen für die Aufstellung einer quasi-heterogenen Energiebilanz im Festbett vollständig beschrieben und dort zu entnehmen.

Im ersten Schritt wird der energetische Akkumulationsterm für das Festbett aufgestellt. Dieser ergibt sich (vgl. (3.113)) aus

$$(1 - \varepsilon^F) \rho^P c_p^P \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon^F \rho^F c_p^F \frac{\partial T}{\partial t} = c_p^{V,FB,eff} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (5.137)$$

Hierbei bezeichnet der Parameter $c_p^{V,FB,eff}$ die effektive volumenspezifische Wärmekapazität des Festbettes und entspricht einer Phasenmittelung zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase – vgl. Gl. (3.114). Die Partikelphase selbst besteht wiederum aus einem Partikelfluidraum (Poren) und dem Partikelfeststoff (Adsorbens). Um zu berücksichtigen, dass diese Unterphasen eine Änderung der volumenspezifischen Wärmekapazität hervorrufen können, wird mit einem erweiterten Modellansatz aus Gl. (3.115) auch für die Partikelphase eine zusätzliche Phasenmittelung mit $c_p^{V,P,eff}$ durchgeführt.

Da innerhalb der Partikelphase kein Enthalpiestrom stattfindet, setzt sich der transportierte Energiestrom im Festbett allein aus dem der Bulk-Fluidphase zusammen:

$$0 - \varepsilon^F [(\rho^F c_p^F \mathbf{u}) \cdot \nabla T] = -\varepsilon^F [(\rho^F c_p^F \mathbf{u}) \cdot \nabla T] \quad (5.138)$$

Anders ist es hinsichtlich des konduktiven Wärmetransportes im Festbett. Dieser findet in beiden Phasen statt, sodass sich der Energiestrom durch Wärmeleitung zu

$$(1 - \varepsilon^F) [\nabla \cdot (\hat{\lambda}^P \nabla T)] + \varepsilon^F [\nabla \cdot (\hat{\lambda}^F \nabla T)] = \nabla \cdot (\hat{\lambda}^{FB,eff} \nabla T) \quad (5.139)$$

ergibt. Die Wärmeleitungstensoren der einzelnen Phasen werden gemittelt und zu einem effektiven Wärmeleitungstensor $\hat{\lambda}^{FB,eff}$ zusammengefasst. Dieser wird durch einen erweiterten Modellansatz gemäß Gl. (3.122) berechnet, der neben der Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit auch eine radiusabhängige Bettporosität im Wärmeleitungstransport vorsieht.

Für den Austauschenthalpiestrom ergibt sich nach Addition der heterogenen Energiebilanzen beider Phasen die Beziehung

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{ges,i}^{eff} (X_i^{GG} - \bar{X}_i) [(h_{A,i}^P - h_i^P) - (h_{A,i}^F - h_i^F)] \right] \\ = (1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{ges,i}^{eff} (X_i^{GG} - \bar{X}_i) \underbrace{\Delta h_{A,i}}_{h_i^F - h_i^P} \right]. \end{aligned} \quad (5.140)$$

Da die komponentenweisen Austauschmassenströme zwischen beiden Phasen in der heterogenen Bilanzierung identisch sein müssen, sind folglich auch die damit transportierten partiellen Austauschenthalpien beider Phasen gleich ($h_{A,i}^P = h_{A,i}^F$). Infolgedessen entfallen diese Parameter bei der Homogenisierung der Energiebilanz in Gl. (5.140). Auf der anderen Seite ist gemäß Gl. (3.133) die verbleibende Differenz der partiellen Enthalpien zwischen beiden Phasen äquivalent zu der spezifischen Sorptionsenthalpie im Festbett mit

$$\Delta h_{A,i} = h_i^F - h_i^P = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}}{\tilde{M}_i}. \quad (5.141)$$

Die molare Sorptionsenthalpie $\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}$ ist basierend auf der Sorptionsthermodynamik nach Gl. (3.62) aus den Anteilen der Verdampfungs-, Bindungs- und Konfigurationsenthalpie zusammengesetzt. Die hierzu erforderlichen Berechnungsansätze sind aus Kap. 3.4.2 zu entnehmen.

Der letzte Teil bzgl. der Herleitung einer Festbett-Energiebilanz ist der Austauschwärmestrom zwischen der Bulk-Fluid- und Partikelphase. Da die Temperatur in beiden Bilanzräumen der quasi-heterogenen Festbettbilanz identisch ist, entfallen hierbei alle Austauschwärmeströme:

$$(1 - \varepsilon^F) \left[a^V \alpha^P \underbrace{(T^P - T^F)}_{=0} \right] - \varepsilon^F \left[a^V \alpha^F \underbrace{(T^F - T^P)}_{=0} \right] = 0 \quad (5.142)$$

Die differenzielle Energiebilanz des quasi-heterogenen Festbettes resultiert für ein infinitesimales Bilanzelement nach Gleichsetzen der Beziehung aus Gl. (5.137) mit der Summe der Terme aus den Gl. (5.138) – (5.142) zu

$$\boxed{\begin{aligned} \underbrace{c_p^{V,\text{FB},\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie im Festbett}} &= - \underbrace{\varepsilon^F \left[(\rho^F c_p^F \mathbf{u}) \cdot \nabla T \right]}_{\text{Enthalpiestrom durch Massentransport innerhalb des Festbettes}} + \underbrace{\nabla \cdot (\hat{\lambda}^{\text{FB},\text{eff}} \nabla T)}_{\text{Effektive Wärmeleitung innerhalb des Festbettes}} \\ &+ \underbrace{(1 - \varepsilon^F) \left[\rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \Delta h_{A,i} \right]}_{\text{Austauschenthalpiestrom zwischen der Bulk-Fluid- & Partikelphase}} \end{aligned}} \quad (5.143)$$

5.3.6 Impulsbilanzierung im Festbett

Anders als für die bisherigen skalaren Erhaltungsgrößen stellt die Impulsbilanz auf Grund des richtungsabhängigen Impulses eine vektorielle Bilanzgleichung dar. In einem heterogenen Festbett, bestehend aus der Partikel- und Bulk-Fluidphase, sind aus theoretischer Sicht zwei vektorielle Impulsbilanzen aufzustellen. Da allerdings die Partikelphase unbewegt ist und darin keine Massenströme stattfinden, entfällt hierbei die Partikel-Impulsbilanz. Folglich lässt sich für das Festbett eine quasi-heterogene Impulsbilanz herleiten, die anhand der Bulk-Fluidphase wiedergegeben wird und Effekte in der Durchströmung poröser Medien berücksichtigt. Die Impulsbilanz entspricht, bedingt durch ihre Dimension in $[\text{kg m s}^{-2} = \text{N}]$, nach dem *Newton'schen* Gesetz formal einer Kräftebilanz. An der Stelle wird die zeitliche Änderung des Impulses \mathbf{P}^F $[\text{kg m s}^{-1}]$ mit der Summe aller

zusammengefasst. Dieser setzt sich wiederum aus zwei Tensoren zusammen, folglich mit $\hat{\mathbf{F}}_{\text{Im}}^{\text{F}}$ einem der alle Impulskräfte (vgl. Gl. (C.14)) berücksichtigt und $\hat{\mathbf{F}}_{\text{Sp}}^{\text{F}}$ einem der sämtliche Spannungskräfte (vgl. Gl. (C.15)) beinhaltet:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{P}}^{\text{F}} &= \hat{\mathbf{F}}_{\text{Im}}^{\text{F}} + \hat{\mathbf{F}}_{\text{Sp}}^{\text{F}} = \dot{\mathbf{M}}^{\text{F}} \otimes \mathbf{u} + \hat{\mathbf{\Pi}}^{\text{F}} \circ \hat{\mathbf{A}}_{\emptyset} \\ &= \begin{pmatrix} \dot{M}_x^{\text{F}} \\ \dot{M}_y^{\text{F}} \\ \dot{M}_z^{\text{F}} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{F}} & \sigma_{xy}^{\text{F}} & \sigma_{xz}^{\text{F}} \\ \sigma_{yx}^{\text{F}} & \sigma_{yy}^{\text{F}} & \sigma_{yz}^{\text{F}} \\ \sigma_{zx}^{\text{F}} & \sigma_{zy}^{\text{F}} & \sigma_{zz}^{\text{F}} \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} A_{yz} & A_{yz} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{xz} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yx} & A_{yx} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \dot{M}_x^{\text{F}} u_x & \dot{M}_x^{\text{F}} u_y & \dot{M}_x^{\text{F}} u_z \\ \dot{M}_y^{\text{F}} u_x & \dot{M}_y^{\text{F}} u_y & \dot{M}_y^{\text{F}} u_z \\ \dot{M}_z^{\text{F}} u_x & \dot{M}_z^{\text{F}} u_y & \dot{M}_z^{\text{F}} u_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{F}} A_{yz} & \sigma_{xy}^{\text{F}} A_{yz} & \sigma_{xz}^{\text{F}} A_{yz} \\ \sigma_{yx}^{\text{F}} A_{xz} & \sigma_{yy}^{\text{F}} A_{xz} & \sigma_{yz}^{\text{F}} A_{xz} \\ \sigma_{zx}^{\text{F}} A_{yx} & \sigma_{zy}^{\text{F}} A_{yx} & \sigma_{zz}^{\text{F}} A_{yx} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (5.146)$$

An der Stelle wird durch Anwendung des dyadischen Produktes anhand des Operators „ \otimes “ aus der Multiplikation des Massenstromvektors mit dem Geschwindigkeitsvektor der Impulstensor gebildet. Zudem ergibt sich mit Hilfe eines *Hadamard*-Produktes (als komponentenweise Matrixmultiplikation) des Gesamtspannungstensors $\hat{\mathbf{\Pi}}^{\text{F}}$ [N m⁻²] mit dem dazugehörigen Flächentensor $\hat{\mathbf{A}}_{\emptyset}$ die tensorielle Spannungsgröße. Der Spannungstensor $\hat{\mathbf{\Pi}}^{\text{F}}$ fasst wiederum alle Normalspannungen σ_{ii}^{F} [N m⁻²] und Schubspannungen σ_{ij}^{F} am Bilanzelement des Festbettes zusammen.

Der Impulsaustausch zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase $\dot{\mathbf{P}}_{\text{A}}^{\text{F}}$ berechnet sich vektoriell als Produkt des Austauschmassenstroms $\dot{M}_{\text{A}}^{\text{F}}$ mit der dazugehörigen Austauschgeschwindigkeit \mathbf{u}_{A} – vgl. Gl. (C.21). Da der Stoffaustausch in der Grenzschicht zwischen beiden Phasen identisch ist, jedoch die Impulsbilanz der ruhenden Feststoffphase und somit auch der Austauschimpulsstrom der Partikelphase entfallen, ist folglich der Austauschimpulsstrom der Bulk-Fluidphase ebenfalls Null:

$$\dot{\mathbf{P}}_{\text{A}}^{\text{F}} = \dot{M}_{\text{A}}^{\text{F}} \underbrace{\mathbf{u}_{\text{A}}}_{\approx 0} \approx \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.147)$$

Zu den volumenspezifischen Kräften am Bilanzelement zählen neben der volumenspezifischen Gewichtskraft $\mathbf{f}_{\text{G}}^{\text{V,F}}$ ebenso die speziell bei der Durchströmung poröser Festbetten auftretenden volumenspezifischen Grenzflächenkräfte. Diese entstehen durch die Reibung zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase und können in Form der sog. *Darcy*-Kraft $\mathbf{f}_{\text{Da}}^{\text{V,F}}$ sowie der *Forchheimer*-Kraft $\mathbf{f}_{\text{Fo}}^{\text{V,F}}$ auftreten:

$$\dot{\mathbf{P}}^{\text{V,F}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{F}}} \mathbf{f}_i^{\text{V,k}} V^{\text{F}} = \underbrace{\rho^{\text{F}} \mathbf{g}}_{\mathbf{f}_{\text{G}}^{\text{V,k}}} V^{\text{F}} + \underbrace{\frac{\eta^{\text{F}}}{\kappa_{\text{FB}}^{\text{F}}} \mathbf{u}^{\text{eff}}}_{\mathbf{f}_{\text{Da}}^{\text{V,F}}} V^{\text{F}} + \underbrace{\frac{C_{\text{Fo}} \rho^{\text{F}}}{\sqrt{\kappa^{\text{F}}}} |\mathbf{u}^{\text{eff}}| \mathbf{u}^{\text{eff}}}_{\mathbf{f}_{\text{Fo}}^{\text{V,F}}} V^{\text{F}} \quad (5.148)$$

Dabei hängt die Gewichtskraft von der Erdbeschleunigung und der Fluidichte ab. Da Letztere verhältnismäßig gering ist, kann in diesem Fall die Gewichtskraft im Festbett für die vorliegende Adsorbermodellierung vernachlässigt werden ($\mathbf{f}_{\text{G}}^{\text{V,F}} \approx 0$) – siehe dazu auch Kap. 5.3.2. Die Grenzflächenkräfte sind zudem von der effektiven Fluidgeschwindigkeit im Festbett (Filtergeschwindigkeit) mit $\mathbf{u}^{\text{eff}} = \varepsilon^{\text{F}} \mathbf{u}$ abhängig, wobei die *Darcy*-Kraft linear und die *Forchheimer*-Kraft quadratisch von dieser Geschwindigkeit abhängen. Die genaue Definition der volumenspezifischen Grenzflächenkräfte $\mathbf{f}_{\text{Da}}^{\text{V,F}}$ und $\mathbf{f}_{\text{Fo}}^{\text{V,F}}$ und der darin enthaltenen Modellparameter ist im Rahmen der Sorptionsdynamik in Kap. 3.4.5 gezeigt und kann dort entnommen werden.

Mit den formulierten Termen für die vektorielle Festbett-Impulsbilanz lassen sich pro Raumrichtung, mit der jeweiligen Geschwindigkeit der Bulk-Fluidphase als geforderte Lösungsvariable, die einzelnen Impulsbilanzen aufstellen. Die Vorgehensweise ist dabei für alle Raumrichtung identisch, demzufolge reicht es aus die Herleitung der komponentenweisen Impulsbilanz für das Festbett allein am Beispiel einer Koordinate aufzuzeigen. Darauf aufbauend erfolgt im zweiten Teilabschnitt der Übertrag auf die vektorielle Impulsbilanz des gesamten Festbettes.

Komponentenweise Impulsbilanz des Festbettes

Mit Hilfe der Bilanzierung des Kontrollvolumens aus Abb. 5.15 wird im Folgenden repräsentativ für die beiden anderen Koordinaten die komponentenweise Impulsbilanz in x -Richtung aufgestellt.

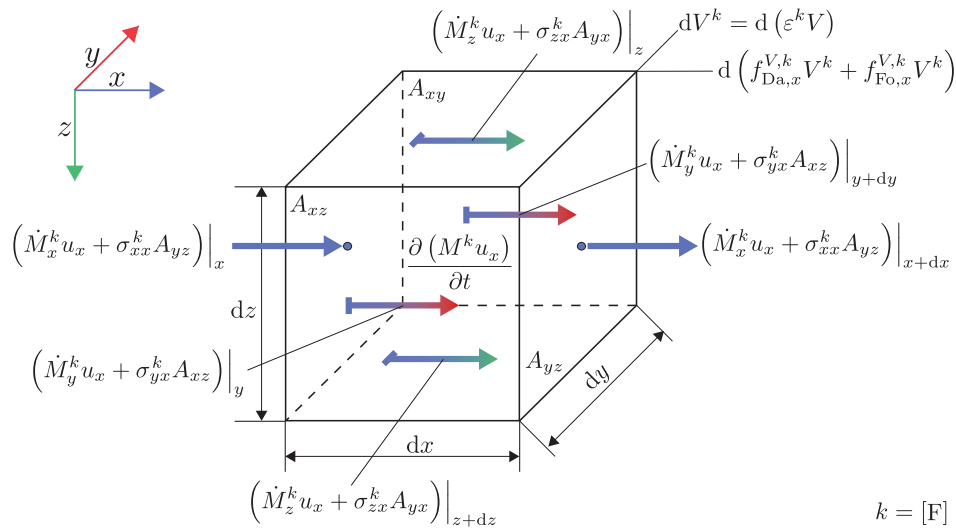


Abbildung 5.15: Impulsbilanz in x -Richtung eines infinitesimalen Volumenelementes des Festbettes.

Ausgehend von der infinitesimalen Bilanzierung der Impulsänderung mit den angreifenden Kräften folgt daraus die Impulsbilanz des Festbettes in x -Richtung mit

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (M^F u_x)}_{\text{Beschleunigung der Gesamtmasse in } x\text{-Richtung}} &= - \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x} (\dot{M}_x^F u_x) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\dot{M}_y^F u_x) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{M}_z^F u_x) dz \right]}_{\text{Impulskräfte im Impulstransport durch sowie am Volumenelement in } x\text{-Richtung}} \\
 &\quad - \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma_{xx}^F A_{yz}) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma_{yx}^F A_{xz}) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{zx}^F A_{xy}) dz \right]}_{\text{Scherkräfte durch Bewegung des Volumenelementes in } x\text{-Richtung}} \\
 &\quad + \underbrace{\left[f_{Da,x}^{V,F} + f_{Fo,x}^{V,F} \right] dV^F}_{\text{Volumenkräfte durch viskose Reibung zwischen der Partikel- & Bulk-Fluidphase in } x\text{-Richtung}}.
 \end{aligned} \tag{5.149}$$

Die Impulsbilanz lässt sich mit der Kontinuitätsgleichung der Bulk-Fluidphase aus Gl. (5.90) koppeln und somit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit als Lösungsvariable formulieren. Dazu

sind zunächst die einzelnen Terme der Gl. (5.149) in eine geeignete Form zu überführen. Begonnen wird mit dem Beschleunigungsterm, der sich durch Ausformulierung der Bulk-Fluidmasse mit $M^F = \rho^F V^F$ und dem entsprechenden Fluidvolumen $V^F = \varepsilon^F V$ zu

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} (M^F u_x) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho^F \varepsilon^F u_x) dV = \left[(\varepsilon^F u_x) \frac{\partial \rho^F}{\partial t} + (\varepsilon^F \rho^F) \frac{\partial u_x}{\partial t} \right] dV} \quad (5.150)$$

schreiben lässt.

Ferner kann die Änderung des Impulsstroms (infolge der Impulskräfte am Bilanzelement) anhand der Definition des Massenstroms pro Koordinate ξ mit $\dot{M}_\xi^F = \rho^F \varepsilon^F A_\emptyset u_\xi$ (vgl. Gl. (5.62)) in die Form

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial x} (\dot{M}_x^F u_x) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\dot{M}_y^F u_x) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{M}_z^F u_x) dz \right] \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x} (\rho^F \varepsilon^F u_x u_x) \underbrace{A_{yz} dx}_{dV} + \frac{\partial}{\partial y} (\rho^F \varepsilon^F u_y u_x) \underbrace{A_{xz} dy}_{dV} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho^F \varepsilon^F u_z u_x) \underbrace{A_{yx} dz}_{dV} \right] \\ &= \nabla \cdot [(\rho^F \varepsilon^F u_x) \mathbf{u}] dV, \end{aligned} \quad (5.151)$$

bzw. nach partieller Differentiation in

$$\boxed{\nabla \cdot [(\rho^F \varepsilon^F u_x) \mathbf{u}] dV = [u_x \nabla \cdot (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) + (\rho^F \varepsilon^F \mathbf{u}) \cdot \nabla u_x] dV} \quad (5.152)$$

umgeschrieben werden.

Der zweite Term auf der rechten Seite der Impulsbilanz aus Gl. (5.149) steht für die Änderung des Impulstransportes durch die an den Bilanzoberflächen anliegenden Scherkräfte. Die darin enthaltenen Normalspannungen σ_{ii}^F können per Definition (vgl. Gl. (C.16)) in einen Druck p und in viskose Normalspannungen τ_{ii}^F [N m^{-2}] aufgeteilt werden. Dabei entsprechen die Schubspannungen σ_{ij}^F gleichzeitig den viskosen Schubspannungen τ_{ij}^F . Die viskosen Spannungen lassen sich anhand des Stoffgesetzes *Newton'scher* Medien nach *Stokes* (vgl. Gl. (C.18)) in eine geschwindigkeitsabhängige Form überführen, sodass die Normalspannung als

$$\sigma_{xx}^F = p + \tau_{xx}^F = p - \eta^F \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \quad (5.153)$$

und die beiden Schubspannungen zu

$$\sigma_{yx}^F = \tau_{yx}^F = -\eta^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right). \quad (5.154)$$

$$\sigma_{zx}^F = \tau_{zx}^F = -\eta^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right). \quad (5.155)$$

substituiert werden können. Nach Einsetzen der Beziehungen aus Gl. (5.153) – (5.155) in die Impulsbilanz der x -Koordinate aus Gl. (5.149) folgt durch Zusammenschluss der einzelnen Oberflächen mit dem dazugehörigen differentiellen Längenelement zu $dV^F = \varepsilon^F dV$ die Änderung des

Impulstransportes infolge der Scherkräfte mit

$$\left[\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma_{xx}^F A_{yz}) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma_{yx}^F A_{xz}) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{zx}^F A_{yx}) dz \right] = - \frac{\partial}{\partial x} (p \varepsilon^F) dV \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta^F \varepsilon^F \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \right] dV + \frac{\partial}{\partial y} \left[\eta^F \varepsilon^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \right] dV \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta^F \varepsilon^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \right] dV \end{aligned} \right]. \quad (5.156)$$

Im nächsten Schritt müssen die Volumenkräfte spezifiziert werden, die im vorliegenden Fall allein durch die viskosen Grenzflächenkräfte zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase entstehen. Beide sind von der effektiven Fluidgeschwindigkeit im Festbett mit $(u_x^{\text{eff}} = \varepsilon^F u_x)$ abhängig und können damit in Form der Geschwindigkeit im Festbett (u_x) ausgedrückt werden – siehe dazu auch Kap. 3.4.5. Entsprechend der Definition der genannten Volumenkräfte aus Gl. (5.148) lässt sich der letzte Term auf der rechten Seite der eindimensionalen Impulsbilanz nach Gl. (5.149) wie folgt schreiben:

$$\left[f_{\text{Da},x}^{V,F} + f_{\text{Fo},x}^{V,F} \right] dV^F = \left[\frac{\eta^F}{\kappa_{\text{FB}}} \varepsilon^F u_x + \frac{C_{\text{Fo}} \rho^F}{\sqrt{\kappa_{\text{FB}}}} (\varepsilon^F)^2 |u_x| u_x \right] \varepsilon^F dV \quad (5.157)$$

Nachdem an der Stelle die Terme der Impulsbilanz in der geforderten geschwindigkeitsabhängigen Gestalt formuliert sind, können diese in die dazugehörige Gl. (5.149) eingesetzt werden. Daraus folgt nach Kopplung der Gl. (5.150), Gl. (5.152), Gl. (5.156) und Gl. (5.157) mit der Impulsbilanz in x-Richtung aus Gl. (5.149) deren differenzielle Form für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) mit

$$\begin{aligned} \underbrace{u_x \frac{\partial \rho^F}{\partial t}}_{\text{KG-Term 1}} + \rho^F \frac{\partial u_x}{\partial t} &= - \underbrace{u_x \nabla \cdot (\rho^F \mathbf{u})}_{\text{KG-Term 2}} - (\rho^F \mathbf{u}) \cdot \nabla u_x - \frac{\partial p}{\partial x} \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta^F \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\eta^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \right] + \left[\frac{\eta^F}{\kappa_{\text{FB}}} \varepsilon^F u_x + \frac{C_{\text{Fo}} \rho^F}{\sqrt{\kappa_{\text{FB}}}} (\varepsilon^F)^2 |u_x| u_x \right]. \end{aligned} \quad (5.158)$$

Nach einer partiellen Ableitung des Produktes aus Dichte und Geschwindigkeit können in der obigen Impulsbilanz zwei Terme anhand der dazugehörigen Kontinuitätsbeziehung aus Gl. (5.67) ersetzt werden. Dazu wird zuerst die Kontinuitätsgleichung aus Gl. (5.67) mit u_x multipliziert sowie durch ε^F dividiert und anschließend auf die zu substituierende Form umgestellt:

$$\underbrace{u_x \frac{\partial}{\partial t} (\rho^F)}_{\text{KG-Term 1}} + \underbrace{u_x \nabla \cdot (\rho^F \mathbf{u})}_{\text{KG-Term 2}} = - \left[\frac{(1 - \varepsilon^F)}{\varepsilon^F} \rho^P \sum_i^{N_K} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \right] u_x \quad (5.159)$$

Die beiden KG-Terme der Gl. (5.159) lassen sich in Gl. (5.158) ersetzen. Das Ergebnis daraus ist

die differenzielle Impulsbilanz im Festbett der x -Koordinate:

$$\begin{aligned}
 \rho^F \frac{\partial u_x}{\partial t} = & - \left(\rho^F \mathbf{u} \right) \cdot \nabla u_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta^F \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \right] \\
 & + \frac{\partial}{\partial y} \left[\eta^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta^F \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \right] \\
 & + \left[\frac{\eta^F}{\kappa^{FB}} \varepsilon^F + \frac{C_{Fo} \rho^F}{\sqrt{\kappa^{FB}}} \left(\varepsilon^F \right)^2 |u_x| + \frac{(1 - \varepsilon^F)}{\varepsilon^F} \rho^P \sum_i^{N_K} k_{ges,i}^{eff} \left(X_i^{GG} - \bar{X}_i \right) \right] u_x
 \end{aligned} \tag{5.160}$$

Vektorielle Impulsbilanz des Festbettes

In einer für die x -Koordinate analogen Weise lassen sich auch die rechtlichen beiden Impulsbilanzen der y - und z -Richtung aufstellen. Zusammengefasst können die komponentenweisen Impulsbilanzen durch Anwendung linear algebraischer Rechenoperationen – diese sind aus Anhang C.1 zu entnehmen. Ausgehend von der Impulsbilanz in x -Richtung nach Gl. (5.160) resultiert daraus die vektorielle Impulsbilanz in differenzieller Form eines infinitesimalen Bilanzelementes im Festbett:

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\rho^F \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}}_{\text{Beschleunigung der Gesamtmasse im Bilanzraum}} = & - \underbrace{\left(\rho^F \mathbf{u} \right) \cdot \nabla \mathbf{u}}_{\text{Impulstransport aus Impulskräften durch das Volumenelement im Bilanzraum}} - \underbrace{\nabla p}_{\text{Druckverlust im Bilanzraum}} \\
 & + \underbrace{\nabla \cdot \left[\eta^F \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^\top - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}} \right] \right]}_{-\hat{\boldsymbol{\tau}}^F} \\
 & \quad \text{Impulstransport aus Scherkräften durch Bewegung des Volumenelementes in der viskosen Strömung} \\
 & + \underbrace{\left[\frac{\eta^F}{\kappa^{FB}} \varepsilon^F + \frac{C_{Fo} \rho^F}{\sqrt{\kappa^{FB}}} \left(\varepsilon^F \right)^2 |\mathbf{u}| \right] \mathbf{u}}_{\text{Impulstransport durch viskose Reibung zwischen der Partikel- \& Bulk-Fluidphase im Bilanzraum nach Darcy \& Forchheimer}} \\
 & + \underbrace{\left[\frac{(1 - \varepsilon^F)}{\varepsilon^F} \rho^P \sum_i^{N_K} k_{ges,i}^{eff} \left(X_i^{GG} - \bar{X}_i \right) \right] \mathbf{u}}_{\text{Impulsaustausch durch Massenaustausch während der Sorption zwischen der Partikel- \& Bulk-Fluidphase im Bilanzraum}}
 \end{aligned} \tag{5.161}$$

Diese Beziehung entspricht mathematische einer vektoriellen *Navier-Stokes*-Gleichung für kompressible Mehrkomponentenströmungen in porösen Medien.

Nach Herleitung der Erhaltungsgleichungen für die Modellierung des Festbettes können im nächsten Schritt der latente Phasenübergang im PCM modelliert werden. Zudem lassen sich mit den hier ausformulierten Bilanzgleichungen in vereinfachter Weise auch die restlichen Einphasensysteme des Adsorbers wie die Fluidkammern oder die Feststoffwände berechnen. Dabei entfallen die Porositäten und Austauschsterme. Zudem findet in den reinen Feststoffphasen ausschließlich ein Energietransport durch Wärmeleitung statt.

5.4 Modellierung des Phasenwechselmaterials

Gegenstand des vorliegenden Abschnittes ist die mathematische Modellierung des Phasenwechsels in PCM für die thermische Optimierung des Adsorbers. Der transiente und ortsabhängige Prozess des Phasenwechsels im Latentwärmespeicher wird durch die Lösung eines PDGS innerhalb der PCM-Kammer als Teil des Adsorbermodells (vgl. Kap.5.1.1) berechnet. Die hierfür erforderlichen Erhaltungsgleichungen werden in analoger Weise zu der Adsorbermodellierung gemäß Kap. 5.1.3 in Form der differenziellen Bilanzierungsmethodik für Mehrphasensysteme aufgestellt. Die dazugehörige Vorgehensweise ist im Anhang C.2 im Detail beschrieben. Als geeigneter Modellansatz für die Abbildung einer Mehrphasenströmung mit latentem Phasenübergang im PCM wird die erweiterte Form der Enthalpy-Porosity-Methode (EPM), die aus der Auswertung des aktuellen Forschungsstandes bzgl. der PCM-Modellierung nach Kap. 2.3.3 resultiert. Diese entspricht einer homogenen Front-Capturing-Methode in einem fixen Rechengitter. Darin wird eine flüssige und feste PCM-Phase sowie die Mushy-Zone, als teilweise disperses Zweiphasengebiet, berücksichtigt. Die dazugehörigen fundamentalen Grundlagen und Modelltheorien der Latentwärmespeichertechnik sind in Kap. 3.5 erläutert. Das PCM-Modell ist direkt über Randbedingungen mit den umliegenden Festbetten gekoppelt und wird simultan dazu gelöst. Da das PCM innerhalb einer Aluminiumhülle makroverkapselt vorliegt und somit kein Stoffaustausch mit den benachbarten Phasen stattfindet, werden als Modell-Input allein die Temperaturgradienten an den Oberflächen der PCM-Kammer übergeben. Der Modell-Output beinhaltet neben der Masse und Temperatur des Latentwärmespeichers auch den Geschwindigkeitsvektor der Schmelze sowie den Phasenanteil. Damit lassen sich die Strömungscharakteristik sowie der Energieumsatz im PCM erschließen.

Bevor das Gleichungssystem des PCM-Modells formuliert wird, erfolgt im ersten Schritt die Beschreibung der dazugehörigen Modellcharakteristik mit den damit verbundenen Modellannahmen. Die Herleitung des Modellgleichungssystems wird analog zu der Adsorbermodellierung aus Kap. 5.3 zunächst in dreidimensionaler Form eines kartesischen Koordinatensystems durchgeführt. Die zur Überführung dieses Systems in ein 2D-rotationssymmetrisches Modell mit Zylinderkoordinaten relevanten mathematischen Operatoren sind aus Anhang C.1 zu entnehmen.

5.4.1 Modellcharakteristik des PCM-Modells

Das PCM-Modell wird als nicht-adiabates System mit einer pseudo-homogenen PCM-Phase und effektiven Stoffeigenschaften modelliert. Darin ist ein nicht-isothermer Phasenübergang berücksichtigt, in dem keine scharfe Phasengrenze, sondern die Mushy-Zone mit koexistenter flüssiger und fester Phase vorliegt. Als Latentwärmespeicher werden Paraffine mit unterschiedlichen Schmelzbereichen gewählt, deren Stoffdaten aus Kap. 4.3.4 zu entnehmen sind. Die Modellierung des nicht-isothermen Phasenwechsels mit der erweiterten EPM ermöglicht die Verwendung diskontinuierlicher (pro Phase unterschiedlicher) Stoffeigenschaften. Damit lässt sich eine höhere Modellgenauigkeit erzielen. Nach dem Ansatz der EPM erfolgt die örtliche Lokalisierung der Phasengrenze implizit über eine Phasenfunktion, die wiederum von der Phasenübergangstemperatur abhängig ist. Zudem wird die konvektive Bewegung der Schmelze anhand eines Switch-Off-Ansatzes berücksichtigt, der über einen Inhibitionsterm in Form der *Carman-Kozeny*-Beziehung (vgl. Kap. 3.5.3) in der pseudo-homogenen Bilanzierung der EPM die Unbeweglichkeit der Feststoffphase gewährleistet. Für die PCM-Modellierung werden gemäß der EPM alle Bilanzgleichungen für eine gemeinsame

pseudo-homogene PCM-Phase ausgestellt. Hierdurch kann mittels des temperaturabhängigen Phasenanteils implizit auf die Menge und Position der flüssigen und festen Phase geschlossen werden. Diese Methodik erlaubt eine detaillierte Abbildung des latenten Phasenübergangs im PCM.

Der Latentwärmespeicher wird als Teil des zweidimensionalen und rotationssymmetrischen Mehrkammermodells des Adsorbers innerhalb eines Ringspaltes modelliert, der als Trennwand zwischen zwei Festbetten fungiert. Die genaue Modellgeometrie mit den dazugehörigen Abmessungen ist in Kap. 5.1.1 gezeigt. Die Modellierungsweise für das PCM-Modell ist dazu in Abb. 5.16 illustriert.

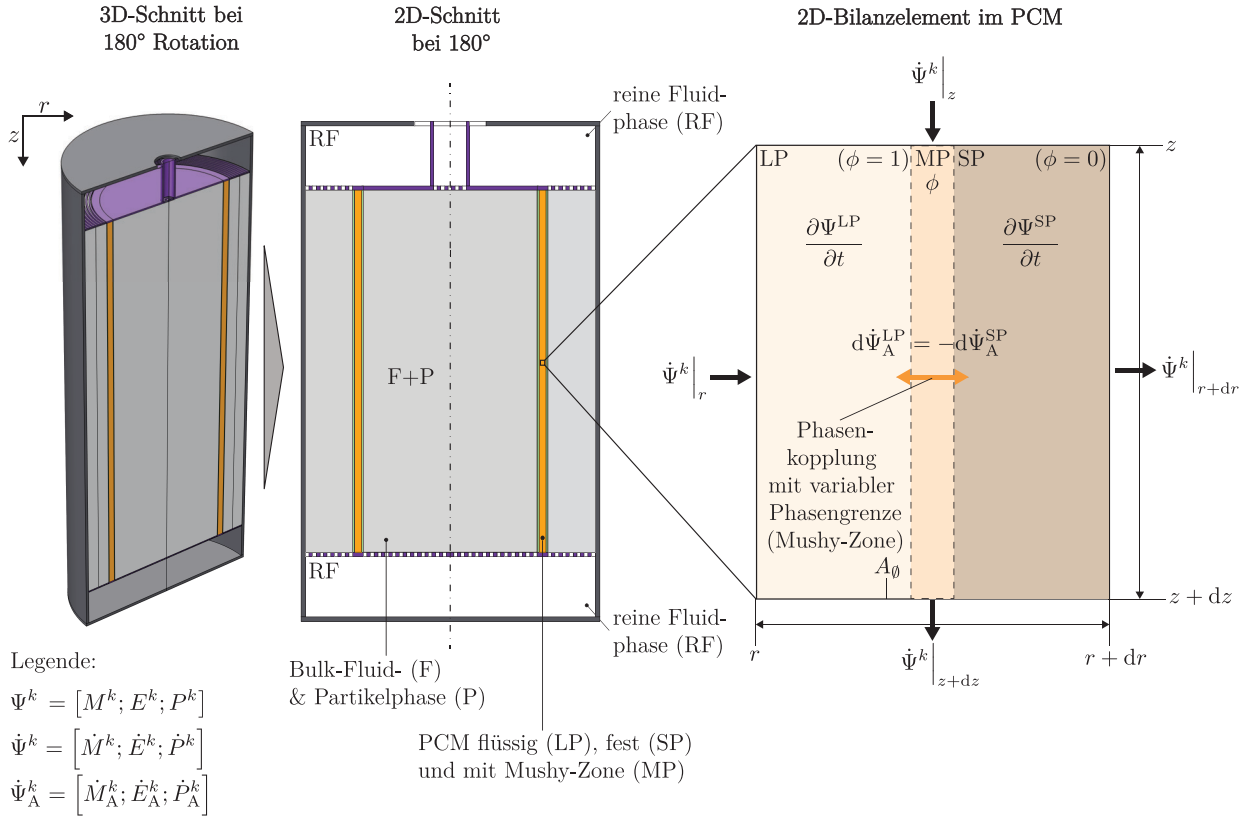


Abbildung 5.16: Skizze des 2D-rotationssymmetrischen Adsorbers als Mehrkammermodell für verschiedene Modellebenen zur PCM-Bilanzierung mit den Erhaltungsgrößen Ψ^k als Gesamtmasse M^k [kg], Energie E^k [J] und Impulsvektor P^k [kg m s⁻¹] bzw. deren zeitliche Änderung $\dot{\Psi}^k$ und dem Austauschstrom $\dot{\Psi}_A^k$ zwischen zwei Phasen k .

Wie bereits in Bezug auf die Adsorbermodellierung gezeigt, entfällt auch an der Stelle infolge der rotationssymmetrischen Zylindergeometrie die Betrachtung der azimuthalen Winkelkoordinate. Die Vergrößerung eines infinitesimal kleinen Bilanzelementes im PCM aus Abb. 5.16 verdeutlicht das pseudo-homogene System, indem auf Grund des nicht-isothermen Phasenwechsels eine örtlich verschiebbare Phasengrenze vorliegt. Das PCM kann darin nicht nur als reine Flüssigkeit ($k = LP$) oder reiner Feststoff ($k = SP$) vorkommen, sondern ebenfalls als Mushy-Zone ($k = MP$). Dies entspricht der Betrachtung einer teilweise dispersen Feststoffphase im pseudo-homogenen PCM. Innerhalb der Mushy-Zone liegen die Feststoffanteile in der Schmelze vollständig dispergiert vor. Für die Aufstellung eines pseudo-homogenen PCM-Systems ist es demnach erforderlich, alle drei Zustände einer reinen Flüssigkeit, eines reinen Feststoffes sowie der Mushy-Zone zu berücksichtigen. Dies erfolgt in der EPM-Modellierung anhand des Phasenanteils ϕ , der eine Lokalisierung des

Zweiphasengebietes und deren Breite innerhalb einer homogenen Bilanzierung erlaubt. Dabei kann ϕ Werte zwischen Null (reiner Feststoff) und Eins (reine Flüssigkeit) annehmen. Die örtliche Breite der Mushy-Zone wird durch den Schmelzbereich des PCM festgelegt. Dieser Phasenübergangsbereich lässt sich anhand des Phasenanteils, der direkt mit der Phasenwechseltemperatur gekoppelt ist, bestimmen. Die genaue Definition von ϕ und der dazugehörige Wertebereich sind in Kap. 3.5 gezeigt. Mit den darin vorgestellten Beziehungen aus den Gl. (3.150)–(3.152) kann der temperaturabhängige Phasenanteil $\phi(T)$ ermittelt werden. Die Flüssigkeits- und Feststoffphase sind im gesamten PCM orthogonal mit der Mushy-Zone gekoppelt, sodass über die Austauschströme $\dot{\Psi}_A^k$ die einzelnen Erhaltungsgrößen übergeben werden und erhalten bleiben. Da keine Umwandlung in eine neue Spezies, sondern allein eine Phasenumwandlung der gleichen Komponente (sprich dem PCM) stattfindet, sind die Austauschströme beider Phasen mit umgekehrten Vorzeichen äquivalent zueinander. Das PCM wird als Reinstoff angesehen, sodass in den Erhaltungsgrößen Ψ^k die komponentenspezifische Masse M_i^k entfällt und allein die Gesamtmasse M^k , die Energie E^k als auch der Impuls $\mathbf{P}^k = M^k \mathbf{u}^k$ zu bilanzieren sind. Innerhalb der einzelnen Phasen findet mit $\partial \Psi^k / \partial t$ eine Akkumulation der jeweiligen Zustandsgrößen statt, die durch zu- und abgeführte Ströme $\dot{\Psi}_\xi^k$ pro Raumrichtung ξ bestimmt wird.

Im Vorfeld der Modellierung der pseudo-homogenen PCM-Phase sind zunächst die flüssige und feste Phase separat zu bilanzieren. Diese lassen sich anschließend zu einem gemeinsamen pseudo-homogenen Bilanzraum mit effektiven Transportkoeffizienten und phasengemittelten Stoffeigenschaften zusammenfassen. Die in diesem Zusammenhang relevanten Modellannahmen werden im nächsten Abschnitt erläutert.

5.4.2 Modellannahmen im PCM-Modell

Die Bilanzierung des pseudo-homogenen PCM ist hinsichtlich der EPM mit bestimmten Modellannahmen verknüpft. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Geometrie**
Die Betrachtung der azimuthalen Winkelkoordinate entfällt im zylindrischen Koordinatensystem infolge der 2D-rotationssymmetrischen PCM-Kammer.
- **Stoffsystem**
Als PCM werden Paraffine mit unterschiedlichen Schmelzbereichen eingesetzt – siehe dazu Kap. 4.3.4. Da deren physikalische Stoffeigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, dynamische Viskosität oder auch der Volumenausdehnungskoeffizient sehr ähnlich sind [113, 283], ist es im vorliegenden Fall gerechtfertigt, die eingesetzten Paraffine näherungsweise als Reinstoffe zu betrachten. Zudem sind nach den Herstellerangaben die genannten Stoffdaten, mit Ausnahme der Dichte, phasenübergreifend in allen verwendeten PCM gleich [283] – vgl. Tab. 4.8.
- **Thermodynamik**
Die Absolutwerte für die latente Enthalpie werden aus Literaturdaten des Herstellers [113] entnommen – vgl. Tab. 4.8. Die Abbildung der transienten und örtlich verteilten Freisetzung der latenten Enthalpie während des Phasenwechsels wird direkt über die Phasenfunktion realisiert. Diese ist wiederum mit der orts- und zeitabhängigen Temperatur des PCM gekoppelt.

► Kinetik

Auf Grund einer konvektiv dominierten Strömung der viskosen PCM-Schmelze kann darin der dispersive Stofftransport vernachlässigt werden. Bedingt durch die Modellierung eines Reinstoffsystems entfällt an der Stelle die Komponentenbilanzierung.

► Energetik

Das PCM wird gemäß der EPM als pseudo-homogenes System betrachtet, indem die Temperaturen der Feststoff- und Flüssigkeitsphase innerhalb der Mushy-Zone gleichgesetzt werden können ($T \equiv T^{\text{LP}} \equiv T^{\text{SP}}$). Begründen lässt sich diese Vereinfachung dadurch, dass infolge der hohen Dichten beider Phasen und der näherungsweise identischen Wärmeleitungskoeffizienten der Wärmeausgleich in dem verhältnismäßig schmalen Zweiphasengebiet hoch genug ist. Die einzelnen Wärmeleitungskoeffizienten sind zudem, bedingt durch deren homogene Materialstruktur, isotrop. Als Folge einer Zusammenfassung der phasenspezifischen Energiebilanzen werden effektive und mit der Phasenfunktion gemittelte spezifische Wärmekapazitäten sowie Wärmeleitungskoeffizienten angesetzt. Wärmestrahlungseffekte innerhalb des PCM sowie mit der umgebenden Aluminiumwand können mit guter Näherung vernachlässigt werden, da die vorliegenden Temperaturdifferenzen zur Generierung eines strahlungsbedingten Wärmestroms gemäß dem *Stefan-Boltzmann*-Gesetz gering ausfallen. Mechanische Arbeiten entfallen mit der Annahme einer isobaren Zustandsänderung im PCM. Zudem sind die dissipativen und kinetischen Energien infolge der vergleichsweise geringen Strömungsgeschwindigkeiten gegenüber dem dominanten Energietransport durch Wärmeleitung und interne Enthalpieströme vernachlässigbar. Die potenzielle Energie entfällt für die ortsfeste PCM-Kammer.

► Dynamik

In der Mushy-Zone liegen die Feststoffanteile vollständig dispergiert vor und nehmen darin folglich die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsphase ein, sodass innerhalb der Mushy-Zone $\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}^{\text{LP}} \equiv \mathbf{u}^{\text{SP}}$ gilt [102]. Die reine Feststoffphase ($\phi = 0$) ist dagegen unbeweglich. Auf Grund der hohen Dichte der PCM-Schmelze wird näherungsweise eine inkompressible Strömungen angesetzt. Um dennoch den konvektiven Massentransport innerhalb der Flüssigkeitsphase zu approximieren, wird hierfür der klassische *Boussinesq*-Ansatz [117, 218, 289] verwendet, der in Form einer linearen EOS für die Flüssigkeitsdichte eine Auftriebskraft in der Impulsbilanz vorsieht – siehe dazu Kap. 3.5.3. Durch die geringe Dichteänderung im flüssigen PCM lässt sich für die Referenzdichte die Dichte der Flüssigkeitsphase ($\rho^{\text{LP,ref}} \approx \rho^{\text{LP}}$) ansetzen. Dies entspricht einer Standardannahme in der pseudo-homogenen PCM-Modellierung nach der EPM. In Bezug auf die Berücksichtigung der unbeweglichen Feststoffphase wird in der pseudo-homogenen Impulsbilanz des PCM anhand eines Switch-Off-Ansatzes eine „Inhibitionskraft“ gemäß der *Carman-Kozeny*-Beziehung [219] hinzugefügt [101, 101, 114] – siehe dazu Kap. 3.5.3. Die darin enthaltenen materialspezifischen Modellparameter sind für die verwendeten Paraffine aus Literaturdaten entnommen [128, 131].

5.4.3 Kontinuitätsbilanzierung im PCM

Für die Gewährleistung der Massenerhaltung sind im PCM-System die Kontinuitätsgleichungen beider Phasen aufzustellen, die anschließend zu einer pseudo-homogenen Gesamtphase zusammengefasst werden können. Die Bilanzierung der Gesamtmasse wird für alle Phasen k in dem dazugehörigen Bilanzelement durchgeführt. Darin kann, bedingt durch die zu- und abgeführten Mas-

senströme \dot{M}_ξ^k pro Raumrichtung ξ und den Austauschmassenstrom zwischen der flüssigen und festen PCM-Phase \dot{M}_A^k , eine Akkumulation an Masse mit $(\partial M^k / \partial t)$ stattfinden. Die entsprechende Kontinuitätsbilanzierung ist in Abb. 5.17 für ein infinitesimales Volumenelement dargestellt.

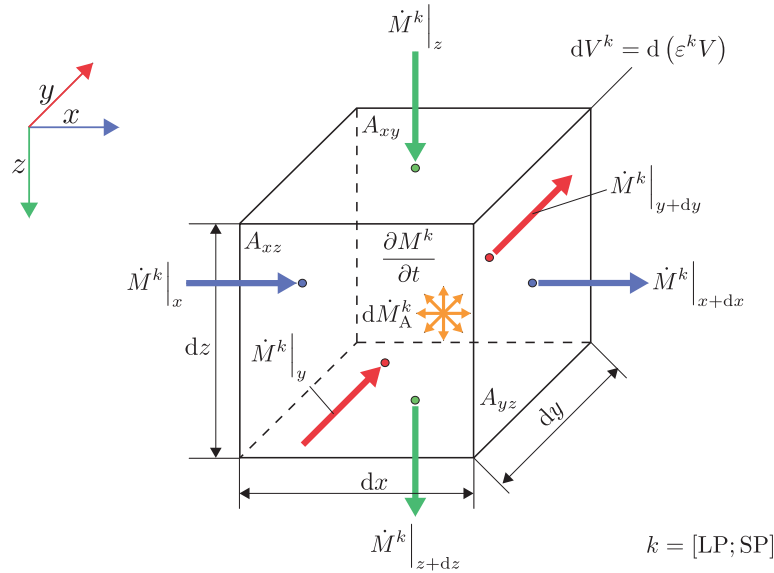


Abbildung 5.17: Gesamtmassenbilanz eines infinitesimalen Volumenelementes im PCM.

Aus der hier gezeigten Bilanzierungsweise resultieren im Ergebnis die Kontinuitätsgleichungen der einzelnen Phasen, die zunächst separat aufgestellt und im Anschluss zu einer pseudo-homogenen Gesamtmassenbilanz gekoppelt werden. Im ersten Schritt erfolgt dabei die Herleitung der Gesamtmassenbilanz für die Feststoffphase im PCM.

Kontinuitätsbilanz der Feststoffphase

Die Feststoffphase im PCM liegt nicht nur als zusammenhängender Feststoff ($\phi = 0$), sondern in der Mushy-Zone in dispergierter Form vor. Infolgedessen sind bei der Aufstellung einer Feststoff-Kontinuitätsbilanz beide Zustände zu berücksichtigen. Dies wird in Form einer Abhängigkeit der Bilanzräume vom Phasenanteil ϕ realisiert. Die allgemeine Gesamtmassenbilanz des Feststoffes lautet

$$\underbrace{\frac{\partial M^{\text{SP}}}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse im festem PCM}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^{\text{SP}} \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transportmassenstrom des festen PCM innerhalb der Mushy-Zone}} + \underbrace{d\dot{M}_A^{\text{SP}}}_{\text{Austauschmassenstrom zwischen der festen & flüssigen PCM-Phase}}. \quad (5.162)$$

Die Feststoffmasse lässt sich zusammen mit dem Phasenanteil anhand der Feststoffdichte ρ^{SP} und des dazugehörigen Volumens V^{SP} ausdrücken:

$$M^{\text{SP}} = \rho^{\text{SP}} \underbrace{V^{\text{SP}}}_{(1-\phi)V} = \rho^{\text{SP}} (1 - \phi) V \quad (5.163)$$

Eingesetzt in den Akkumulationsterm der Gesamtmassenbilanz aus Gl. (5.162) folgt mit der Annahme einer inkompressiblen Feststoffphase ($\partial \rho^{\text{SP}} / \partial t \approx 0$) gemäß Kap. 5.4.2 die differenzielle Änderung der Feststoffmasse zu

$$\boxed{\frac{\partial M^{\text{SP}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \right) dV \approx 0}. \quad (5.164)$$

Der Feststoff-Transportmassenstrom innerhalb der Mushy-Zone findet an den jeweiligen Stirnflächen des Bilanzelementes A_\emptyset statt. Dieser kann per Definition (vgl. Gl. (3.71)) in Form einer Feststoffgeschwindigkeit ausgedrückt werden, die nach den Modellannahmen aus Abschnitt 5.4.2 in der Mushy-Zone ($0 < \phi < 1$) gleich der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsphase ($\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}^{\text{SP}} \equiv \mathbf{u}^{\text{LP}}$) ist. Für jede Koordinate ξ im Bilanzraum gilt somit die Beziehung:

$$\dot{M}_\xi^{\text{SP}} = \rho^{\text{SP}} \dot{V}_\xi^{\text{SP}} = \rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \dot{V}_\xi = \rho^{\text{SP}} (1 - \phi) A_\emptyset u_\xi, \quad (5.165)$$

Damit ergibt sich die Änderung des Transportmassenstroms im differenziellen Bilanzelement des Feststoffes (vgl. (C.5)) zu

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^{\text{SP}} \circ d\mathbf{x}) &= \left[\frac{\partial \dot{M}_x^{\text{SP}}}{\partial x} dx + \frac{\partial \dot{M}_y^{\text{SP}}}{\partial y} dy + \frac{\partial \dot{M}_z^{\text{SP}}}{\partial z} dz \right] \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) u_x \right) \underbrace{A_{yz} dx}_{dV} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) u_y \right) \underbrace{A_{xz} dy}_{dV} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) u_z \right) \underbrace{A_{xy} dz}_{dV} \right], \end{aligned} \quad (5.166)$$

bzw. mit ($A_{yz} = A_{xz} = A_{xy} = A_\emptyset$) und $\mathbf{u} = [u_x \ u_y \ u_z]^\top$ in vektorieller Form geschrieben nach

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^{\text{SP}} \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot \left(\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \mathbf{u} \right) dV}. \quad (5.167)$$

Der Austauschmassenstrom $\dot{M}_\text{A}^{\text{SP}}$, der über die Phasengrenze bzw. innerhalb der Mushy-Zone übertragen wird, lässt sich formal – analog zum Austauschstrom bei der Sorption aus Kap. 5.3.3 – über einen flächenspezifischen Austauschmassenstrom $\dot{m}_\text{A}^{\text{SP}}$ und der dazugehörigen volumenspezifischen Oberfläche a^V definieren:

$$\dot{M}_\text{A}^{\text{SP}} = \dot{m}_\text{A}^{\text{SP}} a^V \underbrace{V^{\text{SP}}}_{(1-\phi)V} = \dot{m}_\text{A}^{\text{SP}} a^V (1 - \phi) V \quad (5.168)$$

Hierbei handelt es sich um den Austauschmassenstrom des reinen Feststoffes im Gesamtbilanzvolumen des PCM. Dieser ist identisch zu dem der Flüssigkeitsphase und entfällt in Bezug auf die Homogenisierung beider Bilanzräume zu einer gemeinsamen pseudo-homogenen PCM-Phase und muss daher nicht weiter spezifiziert werden. In differenzieller Form lautet der Austauschmassenstrom aus Gl. (5.168)

$$\boxed{d\dot{M}_\text{A}^{\text{SP}} = \left((1 - \phi) \dot{m}_\text{A}^{\text{SP}} a^V \right) dV}. \quad (5.169)$$

Die Kontinuitätsgleichung der Feststoffphase folgt abschließend nach Substitution der Terme aus Gl. (5.162) mit den Beziehungen aus Gl. (5.164), Gl. (5.167) und Gl. (5.169) für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) zu

$$\boxed{\underbrace{\nabla \cdot (\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \mathbf{u})}_{\text{Transportmassenstrom des festen PCM innerhalb der Mushy-Zone}} = \underbrace{(1 - \phi) a^V \dot{m}_A^{\text{SP}}}_{\text{Austauschmassenstrom zwischen der festen & flüssigen PCM-Phase}}. \quad (5.170)$$

Kontinuitätsbilanz der Flüssigkeitsphase

In analoger Weise zu der Feststoffphase resultiert für die Gesamtmassenbilanz der Flüssigkeitsphase im PCM die Beziehung

$$\underbrace{\frac{\partial M^{\text{LP}}}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Masse im flüssigem PCM}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^{\text{LP}} \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transportmassenstrom des flüssigen PCM innerhalb der Flüssigkeitsphase & Mushy-Zone}} + \underbrace{d\dot{M}_A^{\text{LP}}}_{\text{Austauschmassenstrom zwischen der flüssigen & festen PCM-Phase}}. \quad (5.171)$$

Die Flüssigkeitsphase existiert im reinen Flüssigkeitsgebiet ($\phi = 1$) und in der Mushy-Zone. Innerhalb des Zweiphasengebietes lässt sich der Flüssigkeitsanteil mit der Phasenfunktion ϕ charakterisieren. Entsprechend ergibt sich die Flüssigkeitsmasse aus

$$M^{\text{LP}} = \rho^{\text{LP}} \underbrace{V^{\text{LP}}}_{\phi V} = \rho^{\text{LP}} \phi V. \quad (5.172)$$

Mit der Annahme einer inkompressiblen Flüssigkeitsphase ($\partial \rho^{\text{LP}} / \partial t \approx 0$) folgt entsprechend Kap. 5.4.2 der Akkumulationsterm aus Gl. (5.162) vereinfacht zu

$$\boxed{\frac{\partial M^{\text{LP}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho^{\text{LP}} \phi) dV \approx 0}. \quad (5.173)$$

Über die Stirnflächen A_θ werden durch das betrachtende Volumenelement Transportmassenströme übertragen, die in jeder Raumrichtung ξ anhand der Flüssigkeitsgeschwindigkeit ($\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}^{\text{SP}} \equiv \mathbf{u}^{\text{LP}}$) durch die Beziehung

$$\dot{M}_\xi^{\text{LP}} = \rho^{\text{LP}} \dot{V}_\xi^{\text{LP}} = \rho^{\text{LP}} \phi \dot{V}_\xi = \rho^{\text{LP}} \phi A_\theta u_\xi, \quad (5.174)$$

formuliert werden können. Auf gleiche Weise wie in Gl. (5.166) gezeigt, ergibt sich mit Gl. (5.174) der Transportterm der Gesamtmassenbilanz aus Gl. (5.171) im gesamten Bilanzraum (vgl. Gl. (5.167)) mit

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{M}}^{\text{LP}} \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot (\rho^{\text{LP}} \phi \mathbf{u}) dV}. \quad (5.175)$$

Zwischen der Flüssigkeits- und Feststoffphase wird über die Mushy-Zone der Austauschmassenstrom \dot{M}_A^{LP} übertragen. Analog zum Austauschmassenstrom der Feststoffphase (vgl. Gl. (5.168)) kann dieser über den flächenspezifischen Austauschmassenstrom \dot{m}_A^{LP} , bezogen auf die dazugehörigen volumenspezifischen Oberfläche a^V im Gesamtbilanzvolumen, substituiert werden:

$$\dot{M}_A^{\text{LP}} = \dot{m}_A^{\text{LP}} a^V \underbrace{V^{\text{LP}}}_{\phi V} = \dot{m}_A^{\text{LP}} a^V \phi V \quad (5.176)$$

Darauf basierend schreibt sich der differenzielle Austauschmassenstrom der Flüssigkeitsphase zu

$$\boxed{d\dot{M}_A^{\text{LP}} = \left(\phi \dot{m}_A^{\text{LP}} a^V \right) dV}. \quad (5.177)$$

Die Kontinuitätsgleichung der flüssigen PCM-Phase resultiert für ein infinitesimales Bilanzelement ($dV \rightarrow 0$) durch Anwendung der Gl. (5.173), Gl. (5.175) und Gl. (5.177) in der Gesamtmassenbilanz aus Gl. (5.171) aus

$$\boxed{\underbrace{\nabla \cdot (\rho^{\text{LP}} \phi \mathbf{u})}_{\text{Transportmassenstrom des flüssigen PCM innerhalb der Flüssigkeitsphase \& Mushy-Zone}} = \underbrace{\phi a^V \dot{m}_A^{\text{LP}}}_{\text{Austauschmassenstrom zwischen der flüssigen \& festen PCM-Phase}}}. \quad (5.178)$$

Kontinuitätsbilanz des PCM

In der pseudo-homogenen PCM-Modellierung werden die einzelnen Kontinuitätsgleichungen der festen und flüssigen PCM-Phase entsprechend der Annahme einer identischen Flüssigkeits- und Feststoffgeschwindigkeit ($\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}^{\text{SP}} \equiv \mathbf{u}^{\text{LP}}$) (siehe Kap. 5.4.2) zusammengefasst. Durch Addition der einzelnen Kontinuitätsgleichungen aus Gl. (5.170) und Gl. (5.178) folgt damit die Gesamtmassebilanz der zusammenhängenden PCM-Phase zunächst zu

$$\nabla \cdot (\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \mathbf{u} + \rho^{\text{LP}} \phi \mathbf{u}) = a^V ((1 - \phi) \dot{m}_A^{\text{SP}} + \phi \dot{m}_A^{\text{LP}}). \quad (5.179)$$

Die hier gezeigte Kontinuitätsgleichung lässt sich darüber hinaus in eine vereinfachte Form überführen. Dazu werden im Transportterm die phasenspezifischen Dichten mit den dazugehörigen Phasenanteilen über eine Phasenmittelung nach

$$\rho^{\text{PCM,eff}} = \rho^{\text{SP}} (1 - \phi) + \rho^{\text{LP}} \phi \quad (5.180)$$

zu einer effektiven Dichte des gesamten PCM $\rho^{\text{PCM,eff}}$ zusammengefasst. Auf Grund der Annahme einer inkompressiblen Flüssigkeits- und Feststoffphase gemäß Kap. 5.4.2 ist folglich auch die Dichte der pseudo-homogenen PCM-Phase näherungsweise konstant ($\rho^{\text{PCM,eff}} \approx \text{konst.}$) und kann somit vor den Ortsgradienten geschrieben werden. Zudem entspricht der Austauschterm der Flüssigkeitsphase, bedingt durch die Schließbedingung einer orthogonalen Phasenkopplung, mit umgekehrten Vorzeichen dem Austauschstrom der Feststoffphase:

$$\phi \dot{m}_A^{\text{LP}} = - (1 - \phi) \dot{m}_A^{\text{SP}} \quad (5.181)$$

Durch Einsetzen der beiden Bedingungen aus Gl. (5.180) und Gl. (5.181) in Gl. (5.179) ergibt sich die differenzielle Form der pseudo-homogenen Kontinuitätsgleichung des PCM für ein infinitesimal kleines Bilanzelement mit

$$\boxed{\underbrace{\nabla \cdot \mathbf{u}}_{\text{konvektiver Transport der gesamten PCM-Phase}} = 0}. \quad (5.182)$$

5.4.4 Energiebilanzierung im PCM

Die Energiebilanz und die damit verbundene Berechnung des Temperaturprofils im PCM stellt in der PCM-Modellierung eine essentielle Grundgleichung dar. Diese ermöglicht es unter anderem über den temperaturabhängigen Phasenanteil Rückschlüsse auf die Position und Breite der Mushy-Zone zu ziehen. Die einzelnen Phasen k lassen sich energetisch anhand eines infinitesimalen Volumenelementes bilanzieren. Innerhalb eines derartigen Bilanzelementes werden über dessen Stirnflächen pro Raumrichtung ξ Energieströme $\dot{\mathbf{E}}^k = [\dot{E}_x^k \ \dot{E}_y^k \ \dot{E}_z^k]^\top$ transportiert. Gleichzeitig findet zwischen der flüssigen und festen PCM-Phase ein Austauschenergiestrom \dot{E}_A^k statt. Beide Arten der Energieströme führen im betrachtenden Volumenelement wiederum zu einer Akkumulation an Energie E^k . Dabei werden die Energie wie auch die dazugehörigen Energieströme aus unterschiedlichen energetischen Wirkungsmechanismen hervorgerufen. Die dazugehörige Bilanzierungsmethodik ist für ein infinitesimales Volumenelement einer Phase in Abb. 5.13 gezeigt.

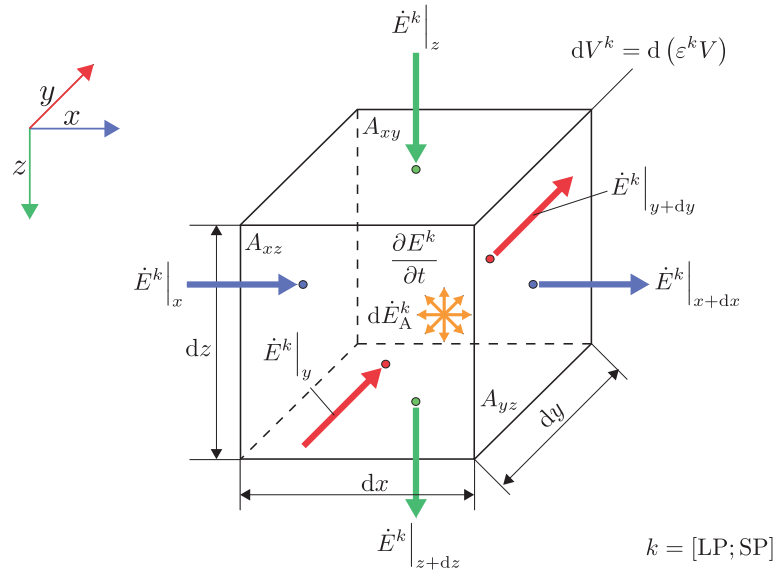


Abbildung 5.18: Energiebilanz eines infinitesimalen Volumenelementes im PCM.

Da im Latentwärmespeicher keine externen Energieströme zu- oder abgeführt (z. B. durch chemische Reaktionen oder elektrische Leistungen) werden, entfallen hierbei volumetrische Wärmeströme sowie Arbeitsleistungen. Daneben können gemäß den Modellannahmen aus Kap. 5.4.2 zusätzlich Wärmestrahlungen, mechanische Arbeiten und dissipative Reibungsarbeiten mit guter Näherung vernachlässigt werden. Unter Berücksichtigung der genannten Annahmen resultiert die Gesamtenergiebilanz zu

$$\underbrace{\frac{\partial E^k}{\partial t}}_{\text{Energieakkumulation innerhalb der Phase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^k \circ d\mathbf{x})}_{\text{Energietransport innerhalb der Phase}} + \underbrace{\dot{E}_A^k}_{\text{Energieaustausch zwischen benachbarten Phasen}}. \quad (5.183)$$

Wie bereits für die Festbettmodellierung aus Kap. 5.3.5 gezeigt, ist auch für das PCM-Modell eine thermische Energiebilanz mit der Temperatur als Lösungsvariable zu formulieren. Dazu werden

nachfolgend die einzelnen Terme der Gesamtenergiebilanz aus Gl. (5.183) in eine temperaturabhängige Form gebracht. Darauf aufbauend erfolgt im Anschluss die Aufstellung der entsprechenden Energiebilanzen. Die hierfür erforderlichen Modellansätze und energetischen Wirkungsmechanismen sind aus Kap. 3.5.2 zu entnehmen.

Die Gesamtenergie im PCM setzt sich grundsätzlich je Phase mit $E^k = U^k + E_{\text{kin}}^k + E_{\text{pot}}^k$ aus der inneren, kinetischen und potenziellen Energie zusammen. Im ortsfesten PCM entfällt die Betrachtung der potenziellen Energie ($E_{\text{pot}}^k \approx 0$). Gleichzeitig ist die kinetische Energie gemäß den Modellannahmen aus Kap. 5.4.2 für die verhältnismäßig geringen Geschwindigkeiten der Schmelze vernachlässigbar ($E_{\text{kin}}^k \approx 0$). In dem Fall wird die Gesamtenergie allein über die innere Energie beschrieben, die sich wiederum nach ihrer Definition als kalorische EOS mit $U^k = H^k - pV^k$ über die Enthalpie und dem Produkt aus Druck und Volumen der jeweiligen Phase ausdrücken lässt – siehe dazu auch Anhang A.2. Infolgedessen ergibt sich für die akkumulierte Energie der Ausdruck

$$\frac{\partial E^k}{\partial t} = \frac{\partial(\rho^k h^k)}{\partial t} dV^k - \underbrace{\frac{\partial p}{\partial t}}_{\approx 0} dV^k = \frac{\partial(\rho^k h^k)}{\partial t} dV^k. \quad (5.184)$$

Das Volumen der Feststoff- und Flüssigkeitsphase ändert sich, bedingt durch die hohe Teilchendichte, bei einer Druckänderung kaum. Zudem verläuft der Phasenübergang isobar, sodass an der Stelle alle Terme mit einer Druckänderung entfallen. Durch Anwendung des totalen Differenzials auf die spezifische Enthalpie h^k (siehe Gl. (A.40)) lässt sich diese als temperaturabhängige Funktion schreiben. Dabei wird das PCM als Reinstoffsystem angesehen und der Phasenübergang findet isobar statt. Hierdurch entfallen im totalen Differenzial von h^k die Druckänderung sowie der Mischungsterm:

$$\begin{aligned} dh^k &= \underbrace{\left(\frac{\partial h^k}{\partial T^k}\right)_{p, y_i^k}}_{=c_p^k} dT^k + \underbrace{\left(\frac{\partial h^k}{\partial p}\right)_{T^k, y_i^k}}_{=v^k(1-\beta_V^k T^k)} dp + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial h^k}{\partial y_i^k}\right)_{T^k, p, y_{j \neq i}^k}}_{=h_i^k} dy_i^k \\ &= c_p^k dT^k + \underbrace{v^k(1-\beta_V^k T^k)}_{\approx 0} dp + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{h_i^k dy_i^k}_{\approx 0} = c_p^k dT^k \end{aligned} \quad (5.185)$$

Die genaue Herleitung der kalorischen EOS in Enthalpieform kann dem Anhang A.2 entnommen werden.

Innerhalb des PCM wird in jeder Raumrichtung ξ ein Energiestrom transportiert, der sich analog der Energetik im Festbett nach Gl. (5.95) aus dem jeweiligen Enthalpiestrom sowie des mitgeführten dispersiven Wärmestroms zusammensetzt:

$$\dot{E}_\xi^k = \underbrace{\dot{H}_\xi^k}_{\text{Enthalpiestrom}} + \underbrace{\dot{Q}_{\text{Dis}, \xi}^k}_{\text{dispersiver Wärmestrom}} \quad (5.186)$$

Darin lässt sich der Enthalpiestrom – äquivalent zu Gl. (5.96) – durch

$$\dot{H}_\xi^k = A_0 \rho^k h^k u_\xi \quad (5.187)$$

proportional zu der Geschwindigkeit formulieren. Auf Grund der vergleichsweise geringen Tempe-

raturunterschiede im PCM entfällt entsprechend der Modellannahmen aus Kap. 5.3.2 der Wärmestrom durch Strahlung. Die Wärmeleitung ist innerhalb der flüssigen und festen PCM-Phase isotrop ($\lambda_\xi^k = \lambda^k$). In diesem Fall wird der dispersive Wärmestrom allein durch die Wärmeleitung ($\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^k \approx \dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^k$) beschrieben – vgl. Gl. (5.97). Ferner ergibt sich aus dem *Fourier'schen* Gesetz für die Wärmeleitung je Raumrichtung eine von dem örtlichen Temperaturgradienten abhängige Beziehung mit

$$\dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^k = -A_\emptyset \lambda^k \frac{\partial T^k}{\partial \xi}, \quad (5.188)$$

die im vorliegenden Fall mit einem isotropen Wärmeleitungskoeffizienten λ^k limitiert wird.

Innerhalb der Mushy-Zone wird zwischen der flüssigen und festen Phase ein Energiestrom ausgetauscht, der sich per Definition (vgl. Gl. (5.99)) im betrachteten Einstoffsystem aus dem Produkt der spezifischen Austauschenthalpie mit dem dazugehörigen Austauschmassenstrom und einem zusätzlichen Austauschwärmestrom zusammensetzt:

$$\dot{E}_A^k = \dot{M}_A^k h_A^k + A^{\text{eff}} \dot{q}_A^k \quad (5.189)$$

Der darin enthaltene flächenspezifische Austauschwärmestrom \dot{q}_A^k lässt sich dabei analog zur Modellierung der Wärmeübertragung im Festbett (vgl. Gl. (5.100)) mit

$$\dot{q}_A^k = \alpha^k (T^k - T^{k+1}) \quad (5.190)$$

anhand eines LDF-Ansatzes mit einer Temperaturdifferenz zwischen der Phase k und ihrer Nachbarphase $k+1$ sowie dem limitierenden Wärmeübertragungskoeffizient α^k ausdrücken. Die Wärmeübertragung findet jeweils an der effektiven Oberfläche zwischen beiden Phasen statt, die sich mit $A^{\text{eff}} = a^V V^k$ aus der volumenspezifischen Oberfläche und dem dazugehörigen Phasenvolumen berechnet.

Im PCM-Modell wird der Latentwärmespeicher gemäß der EPM als pseudo-homogene Phase angesehen. Die Energiebilanz der zusammenhängenden pseudo-homogenen PCM-Phase resultiert dabei aus der Kopplung der phasenspezifischen Energiebilanzen. Infolgedessen werden nachstehend zuerst die Energiebilanzen der flüssigen und festen PCM-Phase separat aufgestellt.

Energiebilanz der Feststoffphase

Die Gesamtenergiebilanz der festen PCM-Phase berücksichtigt die zusammenhängende ($\phi = 0$) sowie disperse Feststoffphase ($0 < \phi < 1$) im PCM und lässt sich ausgehend von der allgemeinen Form aus Gl. (5.183) mit

$$\underbrace{\frac{\partial E^{\text{SP}}}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in der festen PCM-Phase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^{\text{SP}} \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transportenergiestrom innerhalb der festen PCM-Phase}} + \underbrace{d\dot{E}_A^{\text{SP}}}_{\text{Austauschenenergiestrom zwischen der festen- & flüssigen PCM-Phase}} \quad (5.191)$$

schreiben. Die Gesamtenergie berechnet sich im vorliegenden Fall direkt aus der inneren Energie des Feststoffes, die wiederum in eine Bestimmungsgleichung in Abhängigkeit von der spezifischen

Feststoffenthalpie h^{SP} umgeformt werden kann:

$$E^{\text{SP}} = U^{\text{SP}} = M^{\text{SP}} \left(h^{\text{SP}} - p v^{\text{SP}} \right) = \rho^{\text{SP}} \underbrace{V^{\text{SP}}}_{(1-\phi)V} \left(h^{\text{SP}} - p v^{\text{SP}} \right) = (1-\phi) \left(\rho^{\text{SP}} h^{\text{SP}} - p \right) V \quad (5.192)$$

Hierbei kann das Feststoffvolumen V^{SP} durch den Feststoffanteil $(1-\phi)$ und das Gesamtvolumen im PCM mit V ausgedrückt werden. Die akkumulierte Energie aus Gl. (5.191) ergibt sich durch Einsetzen der Beziehung aus Gl. (5.192) für die isobaren Zustandsänderung im PCM zu

$$\frac{\partial E^{\text{SP}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left((1-\phi) \rho^{\text{SP}} h^{\text{SP}} \right) dV - (1-\phi) \underbrace{\frac{\partial p}{\partial t}}_{=0} dV = \frac{\partial}{\partial t} \left((1-\phi) \rho^{\text{SP}} h^{\text{SP}} \right) dV. \quad (5.193)$$

Ferner lässt sich die Änderung von h^{SP} durch das dazugehörige totale Differenzial gemäß Gl. (5.185) ausschließlich als temperaturabhängige Funktion mit

$$dh^{\text{SP}} = c_p^{\text{SP}} dT^{\text{SP}} \quad (5.194)$$

ausdrücken. Eingesetzt in den Akkumulationsterm der Energie im Feststoff aus Gl. (5.193) folgt dieser aus

$$\boxed{\frac{\partial E^{\text{SP}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left((1-\phi) \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} T^{\text{SP}} \right) dV}. \quad (5.195)$$

Im weiteren Schritt wird der richtungsabhängige Transportenergiestrom $\dot{E}_{\xi}^{\text{SP}}$ in der festen Phase des PCM betrachtet. Dieser besteht gemäß Gl. (5.186) aus einem Enthalpiestrom $\dot{H}_{\xi}^{\text{SP}}$ sowie einem dispersiven Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^{\text{SP}}$, wobei im vorliegenden Fall der disperse Wärmestrom allein durch die Wärmeleitung ($\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^{\text{SP}} = \dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{SP}}$) bestimmt wird. Zusammen mit den Definitionen des Enthalpiestroms aus Gl. (5.187) sowie des Wärmeleitungsstroms nach Gl. (5.188) resultiert der richtungsabhängige Energiestrom im Feststoff zu

$$\dot{E}_{\xi}^{\text{SP}} = \dot{H}_{\xi}^{\text{SP}} + \dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{SP}} = A_{\emptyset} \rho^{\text{SP}} h^{\text{SP}} u_{\xi} - A_{\emptyset} \lambda^{\text{SP}} \frac{\partial T^{\text{SP}}}{\partial \xi}. \quad (5.196)$$

Damit ergibt sich die gesamte Änderung des Transportenergiestroms im Volumenelement des festen PCM mit $dV^{\text{SP}} = (1-\phi) dV$ nach

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^{\text{SP}} \circ d\mathbf{x}) &= \left[\frac{\partial \dot{E}_x^{\text{SP}}}{\partial x} dx + \frac{\partial \dot{E}_y^{\text{SP}}}{\partial y} dy + \frac{\partial \dot{E}_z^{\text{SP}}}{\partial z} dz \right] \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho^{\text{SP}} (1-\phi) u_x h^{\text{SP}} - (1-\phi) \lambda^{\text{SP}} \frac{\partial T^{\text{SP}}}{\partial x} \right) \underbrace{A_{yz} dx}_{dV} \right. \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho^{\text{SP}} (1-\phi) u_y h^{\text{SP}} - (1-\phi) \lambda^{\text{SP}} \frac{\partial T^{\text{SP}}}{\partial y} \right) \underbrace{A_{xz} dy}_{dV} \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho^{\text{SP}} (1-\phi) u_z h^{\text{SP}} - (1-\phi) \lambda^{\text{SP}} \frac{\partial T^{\text{SP}}}{\partial z} \right) \underbrace{A_{xy} dz}_{dV} \right]. \end{aligned} \quad (5.197)$$

Mit Anwendung der temperaturabhängigen Funktion von $h^{\text{SP}}(T)$ nach Gl. (5.194) lässt sich die vektorielle Form der Energiestromänderung in der Feststoffphase in Abhängigkeit von der Temperatur

wie folgt ausdrücken:

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^{\text{SP}} \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot (\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \mathbf{u} c_p^{\text{SP}} T^{\text{SP}} - \lambda^{\text{SP}} (1 - \phi) \nabla T^{\text{SP}}) dV}. \quad (5.198)$$

Der ausgetauschte Energiestrom zwischen der festen und flüssigen PCM-Phase \dot{E}_A^{SP} setzt sich gemäß Gl. (5.189) aus einem dazugehörigen Enthalpie- und Wärmestrom zusammen. Nach der Definition des Austauschmassenstroms aus Gl. (5.169) und des Wärmestroms (in Form eines LDF-Ansatzes) nach Gl. (5.190) bildet sich der Austauschenergiestrom aus

$$\dot{E}_A^{\text{SP}} = \dot{M}_A^{\text{SP}} h_A^{\text{SP}} + \underbrace{A^{\text{eff}}}_{a^V V^{\text{SP}}} \dot{q}_A^{\text{SP}} = \dot{m}_A^{\text{SP}} a^V V^{\text{SP}} h_A^{\text{SP}} + a^V V^{\text{SP}} \alpha^{\text{SP}} (T^{\text{SP}} - T^{\text{LP}}), \quad (5.199)$$

bzw. mit dem Feststoffvolumen als Anteil im Gesamtvolumen des PCM ($V^{\text{SP}} = (1 - \phi) V$) in differentieller Form mit

$$\boxed{d\dot{E}_A = a^V (1 - \phi) [\dot{m}_A^{\text{SP}} h_A^{\text{SP}} + \alpha^{\text{SP}} (T^{\text{SP}} - T^{\text{LP}})] dV}. \quad (5.200)$$

Abschließend lautet nach einer Substitution der energetischen Terme aus Gl. (5.191) mit den formalen Ausdrücken aus Gl. (5.195), Gl. (5.198) und Gl. (5.200) die differentielle Energiebilanz der Feststoffphase für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) wie folgt:

$$\boxed{\begin{aligned} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \phi) \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} T^{\text{SP}})}_{\text{Akkumulation an Energie in der festen PCM-Phase}} &= - \underbrace{\nabla \cdot (\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \mathbf{u} c_p^{\text{SP}} T^{\text{SP}})}_{\text{Enthalpiestrom innerhalb der dispersen Feststoffphase}} + \underbrace{\nabla \cdot (\lambda^{\text{SP}} (1 - \phi) \nabla T^{\text{SP}})}_{\text{Wärmeleitung innerhalb der festen PCM-Phase}} \\ &+ \underbrace{a^V (1 - \phi) \dot{m}_A^{\text{SP}} h_A^{\text{SP}}}_{\text{Austauschenenthalpiestrom zwischen der festen \& flüssigen PCM-Phase}} - \underbrace{a^V (1 - \phi) \alpha^{\text{SP}} (T^{\text{SP}} - T^{\text{LP}})}_{\text{Austauschwärmestrom zwischen der festen \& flüssigen PCM-Phase}} \end{aligned}} \quad (5.201)$$

Energiebilanz der Flüssigkeitsphase

Die Energiebilanz der flüssigen PCM-Phase kann analog zur Feststoffphase (vgl. Gl. (5.191)) in allgemeiner Form mit

$$\underbrace{\frac{\partial E^{\text{LP}}}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in der festen PCM-Phase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^{\text{LP}} \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transportenergiestrom innerhalb der festen PCM-Phase}} + \underbrace{d\dot{E}_A^{\text{LP}}}_{\text{Austauschenenergiestrom zwischen der festen- \& flüssigen PCM-Phase}}. \quad (5.202)$$

geschrieben werden. Auf der linken Seite der obigen Energiebilanz steht die zeitliche Akkumulation an Gesamtenergie in der Flüssigkeitsphase, die aus der dazugehörigen inneren Energie resultiert (vgl. Gl. (5.192)) und sich mit

$$E^{\text{LP}} = U^{\text{LP}} = M^{\text{LP}} (h^{\text{LP}} - p v^{\text{LP}}) = \rho^{\text{LP}} \underbrace{V^{\text{LP}}}_{\phi V} (h^{\text{LP}} - p v^{\text{LP}}) = \phi (\rho^{\text{LP}} h^{\text{LP}} - p) V \quad (5.203)$$

umschreiben lässt. Gemeinsam mit dem totalen Differenzial der spezifischen Flüssigkeitshthalpie h^{LP} gemäß Gl. (5.185) ergibt sich der Akkumulationsterm aus Gl. (5.202) als temperaturabhängige Funktion mit

$$\boxed{\frac{\partial E^{\text{LP}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} T^{\text{LP}}) dV}. \quad (5.204)$$

Da der Phasenwechsel sowie die Strömung im PCM isobar ablaufen, entfällt hierbei die transiente Druckänderung ($\partial p / \partial t = 0$).

Der anisotrope Energietransport im flüssigen PCM wird äquivalent zu dem der festen Phase (vgl. Gl. (5.196)) berechnet. Diese setzt sich pro Raumrichtung ξ aus einem Enthalpiestrom \dot{H}_ξ^{LP} sowie einem Wärmestrom durch Wärmeleitung $\dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{LP}}$ aus

$$\dot{E}_\xi^{\text{LP}} = \dot{H}_\xi^{\text{LP}} + \dot{Q}_{\text{Wl},\xi}^{\text{LP}} = A_\theta \rho^{\text{LP}} h^{\text{LP}} u_\xi - A_\theta \lambda^{\text{LP}} \frac{\partial T^{\text{LP}}}{\partial \xi} \quad (5.205)$$

zusammen. Die örtliche Änderung des gesamten Energiestroms, als Teil der Energiebilanz nach Gl. (5.202), wird für das Flüssigkeitsvolumen $dV^{\text{LP}} = \phi dV$ in Abhängigkeit des Phasenanteils mit

$$\boxed{\nabla \cdot (\dot{\mathbf{E}}^{\text{LP}} \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot (\rho^{\text{LP}} \phi \mathbf{u} c_p^{\text{LP}} T^{\text{LP}} - \lambda^{\text{LP}} \phi \nabla T^{\text{LP}}) dV} \quad (5.206)$$

beschrieben – vgl. dazu Gl. (5.198).

Der Austauschenergiestrom in der Mushy-Zone \dot{E}_A^{LP} berechnet sich per Definition nach Gl. (5.189) aus dem Produkt des Austauschmassenstroms mit der spezifischen Austauschenthalpie sowie einem zusätzlichen Austauschwärmestrom, der die orthogonale Phasenkopplung in Form des LDF-Ansatzes (vgl. Gl. (5.190)) wiedergibt. Durch Anwendung der Gl. (5.169) und Gl. (5.190) folgt damit der gesamte Austauschenergiestrom der flüssigen PCM-Phase aus

$$\dot{E}_A^k = \dot{M}_A^{\text{LP}} h_A^{\text{LP}} + \underbrace{\dot{A}^{\text{eff}}}_{a^V V^{\text{LP}}} \dot{q}_A^{\text{LP}} = \dot{m}_A^{\text{LP}} a^V V^{\text{LP}} h_A^{\text{LP}} + a^V V^{\text{LP}} \alpha^{\text{LP}} (T^{\text{LP}} - T^{\text{SP}}), \quad (5.207)$$

bzw. dessen differenzielle Änderung im Flüssigkeitsvolumen ($V^{\text{LP}} = \phi V$) entsprechend mit

$$\boxed{d\dot{E}_A = a^V \phi \left[\dot{m}_A^{\text{LP}} h_A^{\text{LP}} + \alpha^{\text{LP}} (T^{\text{LP}} - T^{\text{SP}}) \right] dV}. \quad (5.208)$$

Nachdem alle Terme der Energiebilanz für das flüssige PCM in der geforderten temperaturabhängigen Form hergeleitet sind, kann abschließend durch Einsetzen der Beziehungen aus Gl. (5.204), Gl. (5.206) und Gl. (5.208) in Gl. (5.202) die differenzielle Energiebilanz der flüssigen PCM-Phase für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) aufgestellt werden:

$$\boxed{\begin{array}{l} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} T^{\text{LP}})}_{\text{Akkumulation an Energie in der flüssigen PCM-Phase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\rho^{\text{LP}} \phi \mathbf{u} c_p^{\text{LP}} T^{\text{LP}})}_{\text{Enthalpiestrom innerhalb der flüssigen PCM-Phase}} + \underbrace{\nabla \cdot (\lambda^{\text{LP}} \phi \nabla T^{\text{LP}})}_{\text{Wärmeleitung innerhalb der flüssigen PCM-Phase}} \\ + \underbrace{a^V \phi \dot{m}_A^{\text{LP}} h_A^{\text{LP}}}_{\text{Austauschenthalpiestrom zwischen der flüssigen \& festen PCM-Phase}} - \underbrace{a^V \phi \alpha^{\text{LP}} (T^{\text{LP}} - T^{\text{SP}})}_{\text{Austauschwärmestrom zwischen der flüssigen \& festen PCM-Phase}} \end{array}} \quad (5.209)$$

Energiebilanz des PCM

Entsprechend der Annahme einer pseudo-homogenen PCM-Phase aus Kap. 5.4.2 lässt sich zwischen dem flüssigen und festen Zustand eine einheitliche Temperatur ($T \equiv T^{\text{SP}} \equiv T^{\text{LP}}$) ansetzen. Basierend auf dieser Grundlage können die Energiebilanzen der einzelnen Phasen zu einer gemeinsamen pseudo-homogenen Energiebilanz mit effektiven Transportkoeffizienten gekoppelt werden – siehe dazu auch Kap. 3.5. Hinsichtlich der Übersicht werden dazu nachstehend die energetischen Terme der pseudo-homogenen Energiebilanz separat addiert und abschließend zu der finalen Form der pseudo-homogenen Energiebilanz im PCM zusammengeführt.

Die effektive Akkumulationsenergie im PCM resultiert aus der Verknüpfung von Gl. (5.201) mit Gl. (5.209):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left((1 - \phi) \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} T \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi \rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} T \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}} T \right) \quad (5.210)$$

Darin wird die effektive volumenspezifische Wärmekapazität eingeführt (vgl. Gl. (3.154)), die mit

$$c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}}(\phi) = (1 - \phi) \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} + \phi \rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} = \phi \left(\rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} \right) + \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} \quad (5.211)$$

einer Phasenmittelung zwischen beiden Phasen entspricht und vom Phasenanteil abhängig ist. Die effektive volumenspezifische Wärmekapazität ist an der Stelle temperaturabhängig. Grund hierfür ist die Temperaturabhängigkeit des Phasenanteils (vgl. Gl. (3.152)), wodurch auch $c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}}(\phi)$ implizit von der Temperatur abhängt. Dies bewirkt, dass mit $c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}}(\phi)$ neben der sensiblen auch die latente Wärmeakkumulation beim Phasenübergang berücksichtigt ist. Zur Verdeutlichung dieser Charakteristik ist es erforderlich, die Beziehung aus Gl. (5.210) partiell abzuleiten und gleichzeitig in eine geeignete Form mit der konstanten volumenspezifischen Phasenwechselenthalpie Δh_f^V (siehe dazu Gl. (3.149)) zu überführen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}} T \right) &= \left[\underbrace{\phi \left(\rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} \right) + \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}}}_{c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \left[\underbrace{T \left(\rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} \right)}_{(\rho^{\text{LP}} h^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} h^{\text{SP}})} \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ &= c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \underbrace{\left(\rho^{\text{LP}} h^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} h^{\text{SP}} \right)}_{\Delta h_f^V} \frac{\partial \phi}{\partial t} = c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \Delta h_f^V \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.212)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der oberen Beziehung stellt die sensible Erwärmung des PCM dar und der zweite davon die beim latenten Phasenübergang entstehende Wärmeakkumulation. Die volumenspezifische Phasenwechselenthalpie lässt sich nach Gl. (3.149) mit $\Delta h_f^V = \rho^{\text{LP}} \Delta h_f$ aus der Flüssigkeitsdichte und der spezifischen Schmelzenthalpie Δh_f bestimmen. In kompakter Schreibweise resultiert die Energieakkumulation im PCM schließlich zu

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}} T \right) = c_p^{V,\text{PCM},\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^{\text{LP}} \Delta h_f \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (5.213)$$

Als nächstes wird der konvektive Anteil der Energiebilanz betrachtet, der den Enthalpietransport innerhalb des PCM beschreibt. Durch die Kopplung beider Einzelphasen aus Gl. (5.201) und

Gl. (5.209) ergibt sich daraus der Gesamtanteil des konvektiven Energietransportes mit

$$\nabla \cdot (\rho^{\text{SP}} (1 - \phi) \mathbf{u} c_p^{\text{SP}} T) + \nabla \cdot (\rho^{\text{LP}} \phi \mathbf{u} c_p^{\text{LP}} T) = \nabla \cdot (c_p^{V,\text{PCM,eff}} \mathbf{u} T). \quad (5.214)$$

Da hierbei ebenfalls die effektive volumenspezifische Wärmekapazität gemäß Gl. (5.211) enthalten ist und diese eine Funktion des temperaturabhängigen Phasenanteils darstellt, ist an der Stelle eine partielle Ableitung durchzuführen. Ähnlich wie in Gl. (5.212), nur mit dem Unterschied einer örtlichen statt zeitlichen Differentiation, lässt sich Gl. (5.214) in Form der spezifischen Phasenwechselenthalpie ausdrücken:

$$\nabla \cdot (c_p^{V,\text{PCM,eff}} \mathbf{u} T) = (c_p^{V,\text{PCM,eff}} \mathbf{u}) \cdot \nabla T + (\rho^{\text{LP}} \Delta h_f \mathbf{u}) \cdot \nabla \phi \quad (5.215)$$

Der konduktive Energietransport der gesamten PCM-Phase folgt durch Addition der beiden Wärmeleitungsterme aus Gl. (5.201) und Gl. (5.209) zu

$$\nabla \cdot (\lambda^{\text{SP}} (1 - \phi) \nabla T^{\text{SP}}) + \nabla \cdot (\lambda^{\text{LP}} \phi \nabla T^{\text{LP}}) = \nabla \cdot (\lambda^{\text{PCM,eff}} T). \quad (5.216)$$

Wie in Kap. 3.5.2 erläutert, beschreibt hierbei der Parameter $\lambda^{\text{PCM,eff}}$ den isotropen effektiven Wärmeleitungskoeffizient, der über eine Phasenmittelung mit

$$\lambda^{\text{PCM,eff}}(\phi) = \lambda^{\text{SP}} (1 - \phi) + \lambda^{\text{LP}} \phi \quad (5.217)$$

definiert ist.

Im letzten Schritt sind hinsichtlich der Aufstellung der Gesamt-Energiebilanz im PCM noch die beiden Austauschterme der Gl. (5.201) und Gl. (5.209) zu betrachten. Auf Grund der orthogonalen Kopplung der phasenspezifischen Energiebilanzen heben sich darin die einzelnen Austauschterme auf. Nach einer Zusammenführung der genannten Gleichungen folgt der Austauschenthalpiestrom der pseudo-homogenen Energiebilanz im PCM zunächst mit

$$a^V (1 - \phi) \dot{m}_A^{\text{SP}} h_A^{\text{SP}} + a^V \underbrace{\phi \dot{m}_A^{\text{LP}}}_{-(1-\phi)\dot{m}_A^{\text{SP}}} h_A^{\text{LP}} = a^V (1 - \phi) \dot{m}_A^{\text{SP}} (h_A^{\text{SP}} - h_A^{\text{LP}}). \quad (5.218)$$

In dieser Formulierung ist bereits die Kontinuitätsbeziehung zwischen beiden Phasen aus Gl. (5.181) berücksichtigt, die besagt, dass beide Anteile der flächenspezifischen Austauschströme mit umgekehrten Vorzeichen äquivalent zueinander sind. Gleichzeitig müssen ebenfalls die damit transportierten spezifischen Austauschenthalpien mit $h_A^{\text{LP}} = h_A^{\text{SP}}$ identisch sein. Darauf basierend hebt sich der Austauschterm der Gl. (5.218) durch

$$a^V (1 - \phi) \dot{m}_A^{\text{SP}} \underbrace{(h_A^{\text{SP}} - h_A^{\text{LP}})}_{=0} = 0 \quad (5.219)$$

auf. Des Weiteren entfallen in Bezug auf die Wärmeübertragung zwischen beiden Phasen die entsprechenden Austauschterme. Dies resultiert aus der Annahme einer gleichen Feststoff- und Flüssigkeitstemperatur ($T \equiv T^{\text{SP}} \equiv T^{\text{LP}}$) im gesamten PCM, wodurch die jeweiligen Temperaturdifferenzen Null werden:

$$a^V (1 - \phi) \alpha^{\text{SP}} \underbrace{(T^{\text{SP}} - T^{\text{LP}})}_{=0} + a^V \phi \alpha^{\text{LP}} \underbrace{(T^{\text{LP}} - T^{\text{SP}})}_{=0} = 0 \quad (5.220)$$

Schließlich ergibt sich durch Gleichsetzen des Akkumulationsterms aus Gl. (5.213) mit den Energietermen der Gl. (5.215), Gl. (5.216), Gl. (5.219) und Gl. (5.220) die differenzielle Energiebilanz der pseudo-homogenen PCM-Phase für ein infinitesimal kleines Volumenelement zu

$$\underbrace{c_p^{V,PCM,eff}(\phi) \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Akkumulation an Energie in gesamten PCM-Phase}} = - \underbrace{\left(c_p^{V,PCM,eff}(\phi) \mathbf{u} \right) \cdot \nabla T}_{\text{Enthalpiestrom innerhalb der gesamten PCM-Phase}} + \underbrace{\nabla \cdot \left(\lambda^{PCM,eff}(\phi) T \right)}_{\text{Wärmeleitung innerhalb der gesamten PCM-Phase}} - \underbrace{\rho^{LP} \Delta h_f \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi \right)}_{\text{Energiequellterm aus latentem Phasenübergang in der gesamten PCM-Phase}}. \quad (5.221)$$

5.4.5 Impulsbilanzierung im PCM

Für die Beschreibung der Strömungscharakteristik im PCM ist die Berechnung der vektoriellen Impulsbilanz erforderlich. Hierbei wird grundsätzlich pro Phase k die zeitliche Änderung des Impulses \mathbf{P}^k mit der Summe aller anliegenden Impulsströme bzw. Kräfte $\dot{\mathbf{P}}^k = \mathbf{F}^k$ am Bilanzelement gleichgesetzt. Die Modellierung des PCM erfolgt auf Basis des Modellansatzes der EPM in Form eines pseudo-homogenen Systems, sodass in der Impulsbilanz neben der flüssigen Phase und der dispersen Feststoffphase (innerhalb der Mushy-Zone) auch die Beschreibung des unbewegten Feststoff enthalten sein muss. Dabei werden die Geschwindigkeiten beider Phasen gemäß Kap. 5.4.2 als gleich ($\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}^{LP} \equiv \mathbf{u}^{SP}$) angenommen. In Hinblick auf die Aufstellung der differenziellen Impulsbilanz für das gesamte PCM wird die vektorielle Bilanzierungsmethodik gemäß Anhang C.2.2 herangezogen. Dazu ist in Abb. 5.19 die entsprechende Impulsbilanzierung an einem infinitesimalen Volumenelement der flüssigen Phase gezeigt.

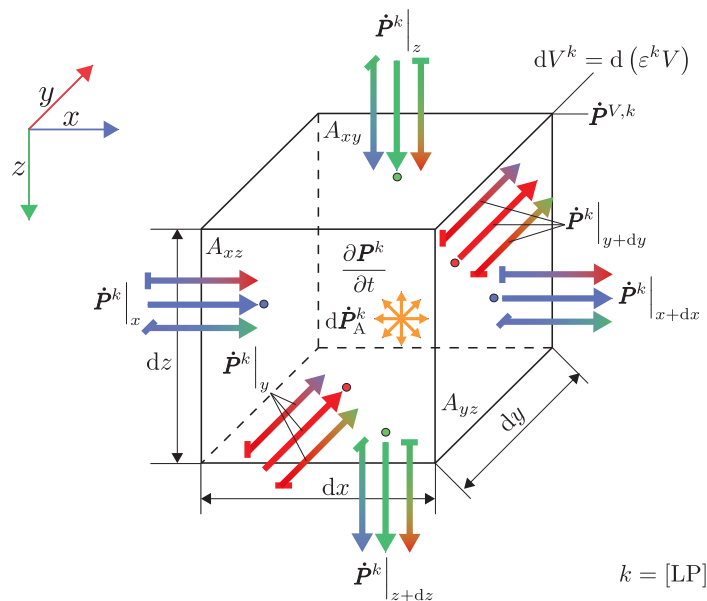


Abbildung 5.19: Vektorielle Impulsbilanz eines infinitesimalen Volumenelementes im PCM.

Entsprechend der Modellvorstellung einer pseudo-homogenen Phase wird für die hierfür notwendige Impulsbilanz allein die Flüssigkeitsphase betrachtet und damit gleichzeitig auf die Feststoffphase geschlossen. Dieser Switch-Off-Ansatz bedarf der Einführung einer zusätzlichen künstlichen Inhibitionskraft, die eine Unbeweglichkeit der Feststoffphase im erstarrten Zustand gewährleistet und gleichzeitig in der reinen Flüssigkeitsphase der PCM-Schmelze entfällt. Die dazu erforderlichen Modellansätze basieren auf den Grundlagen aus Kap. 3.5. Ausgehend von Abb. 5.19 ergibt sich damit die differenzielle Impulsbilanz nach

$$\boxed{\begin{array}{c} \frac{\partial \mathbf{P}^{\text{LP}}}{\partial t} \\ \text{Beschleunigung des} \\ \text{Volumenelementes} \\ \text{im Strömungsfeld} \end{array}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\hat{\mathbf{P}}^{\text{LP}} \circ d\mathbf{x})}_{\text{Impulstransport im} \\ \text{sowie am Volumenelement} \\ \text{im Strömungsfeld}} + \underbrace{d\dot{\mathbf{P}}_{\text{A}}^{\text{LP}}}_{\text{Impulsaustausch} \\ \text{zwischen} \\ \text{benachbarten} \\ \text{Phasen}} + \underbrace{d\dot{\mathbf{P}}^{\text{V,LP}}}_{\text{Volumenkraft} \\ \text{am Bilanzelement}}. \quad (5.222)$$

Zur Überführung dieser Impulsbilanz in eine vom Geschwindigkeitsvektor als Lösungsvariable abhängigen Beziehung sind die einzelnen Impulsterme schrittweise umzuformulieren. Dies wird nachfolgend analog zu der Aufstellung der Impulsbilanz im Festbett aus Kap. 5.3.6 durchgeführt. Die Beschleunigung des Bilanzelementes erfolgt innerhalb der Strömung durch die transiente Änderung des Impulses und lässt sich mit

$$\mathbf{P}^{\text{LP}} = M^{\text{LP}} \mathbf{u} = \begin{pmatrix} M^{\text{LP}} u_x \\ M^{\text{LP}} u_y \\ M^{\text{LP}} u_z \end{pmatrix} \quad (5.223)$$

bestimmen – vgl. Gl. (C.12).

Eine Änderung dieses Impulses im Bilanzelement wird durch die dort anliegenden Impulsströme bzw. Kräfte hervorgerufen. Dabei werden in der vektoriellen Impulsbilanz die Impulskräfte zusammen mit den Oberflächenkräften an den Stirnflächen des Volumenelementes im Impulsstromtensor $\hat{\mathbf{P}}^{\text{LP}} = [\dot{\mathbf{P}}_x^{\text{LP}} \ \dot{\mathbf{P}}_y^{\text{LP}} \ \dot{\mathbf{P}}_z^{\text{LP}}]^\top$ zusammengefasst, der nach

$$\hat{\mathbf{P}}^{\text{LP}} = \mathbf{F}_{\text{Im}}^{\text{LP}} + \mathbf{F}_{\text{Sp}}^k \quad (5.224)$$

aus der tensoriellen Impulskraft $\mathbf{F}_{\text{Im}}^{\text{LP}}$ (vgl. Gl. (C.14)) und dem dazugehörigen Oberflächenkrafttensor $\mathbf{F}_{\text{Sp}}^{\text{LP}}$ (vgl. Gl. (C.15)) aufgebaut ist. Hierbei bildet sich der Impulskrafttensor aus dem dyadischen Produkt des Massenstromvektors mit dem Geschwindigkeitsvektor und der Spannungskrafttensor als *Hadamard*-Produkt des Gesamtspannungstensors mit dem Flächentensor $\hat{\mathbf{A}}_\emptyset$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}^{\text{LP}} &= \mathbf{F}_{\text{Im}}^{\text{LP}} + \mathbf{F}_{\text{Sp}}^{\text{LP}} = \dot{\mathbf{M}}^{\text{LP}} \otimes \mathbf{u} + \hat{\mathbf{\Pi}}^{\text{LP}} \circ \hat{\mathbf{A}}_\emptyset \\ &= \begin{pmatrix} \dot{M}_x^{\text{LP}} \\ \dot{M}_y^{\text{LP}} \\ \dot{M}_z^{\text{LP}} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{LP}} & \sigma_{xy}^{\text{LP}} & \sigma_{xz}^{\text{LP}} \\ \sigma_{yx}^{\text{LP}} & \sigma_{yy}^{\text{LP}} & \sigma_{yz}^{\text{LP}} \\ \sigma_{zx}^{\text{LP}} & \sigma_{zy}^{\text{LP}} & \sigma_{zz}^{\text{LP}} \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} A_{yz} & A_{yz} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{xz} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yx} & A_{yx} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \dot{M}_x^{\text{LP}} u_x & \dot{M}_x^{\text{LP}} u_y & \dot{M}_x^{\text{LP}} u_z \\ \dot{M}_y^{\text{LP}} u_x & \dot{M}_y^{\text{LP}} u_y & \dot{M}_y^{\text{LP}} u_z \\ \dot{M}_z^{\text{LP}} u_x & \dot{M}_z^{\text{LP}} u_y & \dot{M}_z^{\text{LP}} u_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{LP}} A_{yz} & \sigma_{xy}^{\text{LP}} A_{yz} & \sigma_{xz}^{\text{LP}} A_{yz} \\ \sigma_{yx}^{\text{LP}} A_{xz} & \sigma_{yy}^{\text{LP}} A_{xz} & \sigma_{yz}^{\text{LP}} A_{xz} \\ \sigma_{zx}^{\text{LP}} A_{yx} & \sigma_{zy}^{\text{LP}} A_{yx} & \sigma_{zz}^{\text{LP}} A_{yx} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.225)$$

Der Gesamtspannungstensor $\hat{\boldsymbol{\Pi}}^{\text{LP}}$ beinhaltet darin gemäß Gl. (C.15) alle am Bilanzelement wirkenden Normalspannungen σ_{ii}^{LP} und Schubspannungen σ_{ij}^{LP} .

Zwischen der flüssigen und festen Phasen findet an deren effektiven Phasengrenze auf Grund des übertragenen Austauschmassenstroms \dot{M}_A^{LP} mit der dazugehörigen Austauschgeschwindigkeit \mathbf{u}_A ein Impulsaustausch statt – vgl. Gl. (C.21). Der dazugehörige Austauschimpulsvektor ist mit umgekehrten Vorzeichen in beiden Phasen identisch und hebt sich daher in der pseudo-homogenen Impulsbilanz der PCM-Phase auf:

$$\dot{\mathbf{P}}_A^{\text{LP}} = - \underbrace{\dot{\mathbf{P}}_A^{\text{SP}}}_{=0} = 0 \quad (5.226)$$

Neben den Impuls- und Oberflächenkräften wirken im Bilanzelement ebenfalls Volumenkräfte, die im Parameter $\dot{\mathbf{P}}^{V,\text{LP}}$ zusammengefasst werden. Im vorliegenden Fall gehören dazu die volumenspezifische Auftriebskraft $\mathbf{f}_{\text{Bo}}^{V,\text{LP}}$ nach Gl. (3.163) zur Beschreibung der natürlichen Konvektion der Schmelze anhand der *Boussinesq*-Approximation sowie die speziell in der EPM verwendete volumenspezifische Inhibitionskraft $\mathbf{f}_{\text{In}}^{V,\text{LP}}$ gemäß Gl. (3.165) für die Berücksichtigung der Unbeweglichkeit der Feststoffphase:

$$\dot{\mathbf{P}}^{V,\text{LP}} = \sum_{i=1}^{N_F} \mathbf{f}_i^{V,\text{LP}} V^{\text{LP}} = \underbrace{\rho^{\text{LP,ref}} \left[1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}}) \right]}_{\mathbf{f}_{\text{Bo}}^{V,\text{LP}}} \mathbf{g} V^{\text{LP}} + \underbrace{A_{\text{In}}(\phi) \mathbf{u}}_{\mathbf{f}_{\text{In}}^{V,\text{LP}}} V^{\text{LP}} \quad (5.227)$$

Der Gravitationsvektor $\mathbf{g} = [0 \ 0 \ g]^\top$ beschreibt mit dem Parameter $g \ [\text{m s}^{-2}]$ die Erdbeschleunigung. In der Inhibitionskraft ist die *Carman-Kozeny*-Beziehung in Form eines Inhibitionsterm $A_{\text{In}}(\phi)$ enthalten. Dieser ist per Definition aus Gl. (3.166) mit

$$A_{\text{In}}(\phi) = -C_{\text{In}} \frac{(1 - \phi)^2}{|\phi|^3 + b_{\text{In}}} \quad (5.228)$$

vom Phasenanteil abhängig und entfällt für die reine Flüssigkeit ($\phi = 1$). Im Feststoff ($\phi = 0$) hingegen nimmt dieser Term sehr hohe Werte an, sodass dadurch in der Impulsbilanz die Geschwindigkeit gegen Null geht. Innerhalb der Mushy-Zone ($0 < \phi < 1$) findet ein kontinuierlicher Übergang zwischen der Beweglichkeit und der Unbeweglichkeit des Zweiphasengebietes statt. Eine detaillierte Erläuterung der genannten Volumenkräfte sowie der darin enthaltenen Modellparameter ist aus dem Grundlagenteil in Kap. 3.5.3 zu entnehmen.

Mit Kenntnis der physikalischen Beschreibung der angreifenden Kräfte im PCM lässt sich nachfolgend die dazugehörige Impulsbilanz herleiten. Dabei wird aus Gründen der Übersicht zuerst die Impulsbilanz in einer Koordinate hergeleitet und im Anschluss darauf aufbauend die vektorielle Impulsbilanz aufgestellt.

Komponentenweise Impulsbilanz des PCM

Die pseudo-homogene Impulsbilanz kombiniert über den Switch-Off-Ansatz mit einer vom Phasenanteil abhängigen Inhibitionskraft die Impulsbilanzen der flüssigen und festen Phase. Demzufolge werden hierbei stets effektive Größen verwendet, die aus einer Phasenmittelung resultieren. Im Folgenden wird repräsentativ für alle Raumrichtungen die komponentenweise Impulsbilanz am Beispiel

der x -Koordinate hergeleitet. Die entsprechende Bilanzierungsweise ist in Abb. 5.20 für ein infinitesimales Volumenelement des PCM dargestellt.

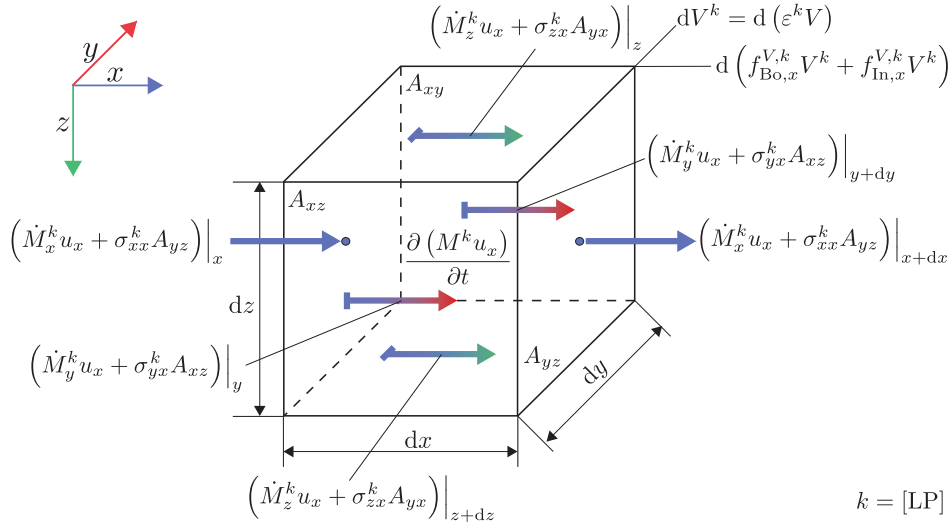


Abbildung 5.20: Impulsbilanz in x -Richtung eines infinitesimalen Volumenelementes im PCM.

Nach Bilanzierung der zeitlichen Impulsänderung mit den angreifenden Kräften am differentiellen Volumenelement folgt daraus die allgemeine Form der Impulsbilanz in x -Richtung. Diese schreibt sich entsprechend zu

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (M^{\text{LP}} u_x)}_{\text{Beschleunigung der Gesamtmasse in } x\text{-Richtung}} &= - \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x} (\dot{M}_x^{\text{LP}} u_x) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\dot{M}_y^{\text{LP}} u_x) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{M}_z^{\text{LP}} u_x) dz \right]}_{\text{Impulskräfte im Impulstransport durch sowie am Volumenelement in } x\text{-Richtung}} \\
 &\quad - \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma_{xx}^{\text{LP}} A_{yz}) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma_{yx}^{\text{LP}} A_{xz}) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{zx}^{\text{LP}} A_{xy}) dz \right]}_{\text{Scherkräfte durch Bewegung des Volumenelementes in } x\text{-Richtung}} \\
 &\quad + \underbrace{f_{\text{Bo},x}^{V,\text{LP}} dV^{\text{LP}}}_{\text{Auftriebskraft durch natürliche Konvektion der flüssigen PCM-Phase in } x\text{-Richtung}} + \underbrace{f_{\text{In},x}^{V,\text{LP}} dV^{\text{LP}}}_{\text{Inhibitionskraft zur Unbeweglichkeit der festen PCM-Phase in } x\text{-Richtung}}.
 \end{aligned} \tag{5.229}$$

Der Beschleunigungsterm lässt sich über die Gesamtmasse $M^{\text{LP}} = \rho^{\text{LP}} V^{\text{LP}}$ und dem Flüssigkeitsvolumen $V^{\text{LP}} = \phi V$ anhand einer geschwindigkeitsabhängigen Form ausdrücken:

$$\frac{\partial}{\partial t} (M^{\text{LP}} u_x) = \left[u_x \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho^{\text{LP}})}_{=0} + (\phi \rho^{\text{LP}}) \frac{\partial u_x}{\partial t} \right] dV = (\phi \rho^{\text{LP}}) \frac{\partial u_x}{\partial t} dV \tag{5.230}$$

Auf Grund der inkompressiblen Feststoff- und Flüssigkeitsphase entfällt hierbei die partielle Änderung der Flüssigkeitsdichte im Gesamtsystem, die mit einer Phasenmittelung nach Gl. (5.180) berechnet wird. Auf vergleichbare Weise lässt sich auch der ortsabhängige Massenstrom \dot{M}_ξ^{LP} im

Impulstransportterm gemäß Gl. (5.174) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit umschreiben, sodass sich die Änderung des Impulsstroms wie folgt aufgefasst werden kann:

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{\partial}{\partial x} (\dot{M}_x^{\text{LP}} u_x) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\dot{M}_y^{\text{LP}} u_x) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{M}_z^{\text{LP}} u_x) dz \right] \\
 &= \left[\frac{\partial}{\partial x} (\phi \rho^{\text{LP}} u_x u_x) \underbrace{A_{yz} dx}_{dV} + \frac{\partial}{\partial y} (\phi \rho^{\text{LP}} u_y u_x) \underbrace{A_{xz} dy}_{dV} + \frac{\partial}{\partial z} (\phi \rho^{\text{LP}} u_z u_x) \underbrace{A_{yx} dz}_{dV} \right] \\
 &= \nabla \cdot [(\phi \rho^{\text{LP}} u_x) \mathbf{u}] dV
 \end{aligned} \tag{5.231}$$

Bedingt durch die inkompressible PCM-Phase vereinfacht sich, entsprechend der Kontinuitätsbeziehung aus Gl. (5.182), die obere Beziehung nach einer partiellen Differentiation weiter zu

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot [(\phi \rho^{\text{LP}} u_x) \mathbf{u}] dV &= \left[u_x \underbrace{\nabla \cdot (\phi \rho^{\text{LP}} \mathbf{u})}_{=0} + (\phi \rho^{\text{LP}} \mathbf{u}) \cdot \nabla u_x \right] dV \\
 &= [(\phi \rho^{\text{LP}} \mathbf{u}) \cdot \nabla u_x] dV
 \end{aligned} \tag{5.232}$$

Die durch Scherkräfte an den Oberflächen des Bilanzelementes verursachte Impulsänderung aus Gl. (5.229) kann per Definition der darin enthaltenen Normal- und Schubspannungen (vgl. Gl. (C.17)) in einen druck- und geschwindigkeitsabhängigen Term transformiert werden. Dabei wird die Normalspannung σ_{xx}^{LP} in ihre beiden Bestandteile, dem Druck p sowie einer viskosen Normalspannung τ_{xx}^{F} zerlegt. Letztere ist ausgehend von dem hier anzusetzenden Stoffgesetz *Newton'scher* Medien nach *Stokes* (vgl. Gl. (C.18)) wie folgt definiert:

$$\sigma_{xx}^{\text{LP}} = p + \tau_{xx}^{\text{LP}} = p - \eta^{\text{LP}} \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \tag{5.233}$$

Gleichzeitig entsprechen die Schubspannungen den viskosen Schubspannung mit $\sigma_{yx}^{\text{LP}} = \tau_{yx}^{\text{LP}}$ und $\sigma_{zx}^{\text{LP}} = \tau_{zx}^{\text{LP}}$, die wiederum für *Newton'sche* Medien (vgl. Gl. (C.18)) als Funktion der Geschwindigkeit definiert sind:

$$\sigma_{yx}^{\text{LP}} = \tau_{yx}^{\text{LP}} = -\eta^{\text{LP}} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \tag{5.234}$$

$$\sigma_{zx}^{\text{LP}} = \tau_{zx}^{\text{LP}} = -\eta^{\text{LP}} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \tag{5.235}$$

Nach einer Substitution der einzelnen Spannungen der Gl. (5.233) – (5.235) in der Impulsbilanz aus Gl. (5.229) ergibt sich daraus die Änderung des Impulstransportes durch Scherkräfte zu

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma_{xx}^{\text{LP}} A_{yz}) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma_{yx}^{\text{LP}} A_{xz}) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{zx}^{\text{LP}} A_{yx}) dz \right] = -\phi \frac{\partial p}{\partial x} dV \\
 &+ \frac{\partial}{\partial x} \left[\phi \eta^{\text{LP}} \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \right] dV + \frac{\partial}{\partial y} \left[\phi \eta^{\text{LP}} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \right] dV \\
 &+ \frac{\partial}{\partial z} \left[\phi \eta^{\text{LP}} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \right] dV.
 \end{aligned} \tag{5.236}$$

An der Stelle können die einzelnen Flächen und Längenelemente zu einem differenziellen Volumen-

element mit $(A_{yz}dx = A_{xz}dy = A_{xy}dz = dV^{\text{LP}} = \phi dV)$ zusammengefasst werden. Da die flüssige PCM-Phase als inkompressibel angesehen wird, bleibt die dazugehörige dynamische Viskosität konstant. In dem Fall lässt sich die obige Bilanzgleichung durch mathematische Umformungen der einzelnen Spannungsterme in eine kompaktere Darstellung überführen:

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma_{xx}^{\text{LP}} A_{yz}) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma_{yx}^{\text{LP}} A_{xz}) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{zx}^{\text{LP}} A_{xy}) dz \right] \\
 &= -\phi \frac{\partial p}{\partial x} dV + \phi \eta^{\text{LP}} \left[\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right] dV + \left[\frac{\phi \eta^{\text{LP}}}{3} \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{(\nabla \cdot \mathbf{u})}_{=0} \right] dV \\
 &= -\phi \frac{\partial p}{\partial x} dV + \phi \eta^{\text{LP}} \left[\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right] dV
 \end{aligned} \tag{5.237}$$

Die Volumenkräfte teilen sich auf in: a) die temperaturabhängige Auftriebskraft der flüssigen PCM-Phase, die eine natürliche Konvektion der Schmelze bewirkt und b) der geschwindigkeits- und phasenanteilabhängigen Inhibitionskraft zur Sicherstellung der Unbeweglichkeit der festen PCM-Phase im pseudo-homogenen Bilanzraum. Beide Kräfte sind in Gl. (5.227) bereits definiert. Entsprechend folgt der Volumenkräfteterm zu

$$\left[f_{\text{Bo},x}^{V,\text{LP}} + f_{\text{In},x}^{V,\text{LP}} \right] \underbrace{dV^{\text{LP}}}_{\phi dV} = \phi \left[\rho^{\text{LP,ref}} \left[1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}}) \right] g_x + A_{\text{In}}(\phi) u_x \right] dV. \tag{5.238}$$

Die darin enthaltene Gravitation beschreibt die Beschleunigung im Erdschwerefeld in x -Richtung, die hierbei zwar Null ist $g_x = 0$, jedoch an der Stelle rein formal für den späteren Übertrag auf die vektorielle Impulsbilanz mitgeschrieben wird.

Für die finale Aufstellung der Impulsbilanz in der x -Koordinate sind die einzelnen Impulsterme der Gl. (5.229) mit den Bestimmungsgleichungen aus Gl. (5.230), Gl. (5.232), Gl. (5.237) und Gl. (5.238) zu ersetzen. Dabei kürzt sich der Phasenanteil raus. In Anbetracht dessen, ergibt sich die differenzielle Impulsbilanz in x -Richtung der pseudo-homogenen PCM Phase für ein infinitesimal kleines Volumenelement ($dV \rightarrow 0$) abschließend aus

$$\begin{aligned}
 \rho^{\text{LP}} \frac{\partial u_x}{\partial t} = & - \left(\rho^{\text{LP}} \mathbf{u} \right) \cdot \nabla u_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta^{\text{LP}} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) \\
 & + \rho^{\text{LP,ref}} \left[1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}}) \right] g_x + A_{\text{In}}(\phi) u_x
 \end{aligned} \tag{5.239}$$

Vektorielle Impulsbilanz des PCM

Ausgehend von der Impulsbilanz in x -Richtung aus Gl. (5.239) können auf gleiche Weise die Impulsbilanzen der restlichen beiden Koordinaten in y und z aufgestellt werden. Diese lassen sich für das PCM in vektorieller Schreibweise zu einer mehrdimensionalen Impulsbilanz zusammenfassen. Daraus folgt die vektorielle *Navier-Stokes*-Gleichung für inkompressible Mehrphasenströmungen:

$$\begin{aligned}
\underbrace{\rho^{\text{LP}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}}_{\text{Beschleunigung der Gesamtmasse im Bilanzraum}} &= - \underbrace{(\rho^{\text{LP}} \mathbf{u}) \cdot \nabla \mathbf{u}}_{\text{Impulstransport aus Impulskräften durch das Volumenelement im Bilanzraum}} - \underbrace{\nabla p}_{\text{Druckverlust im Bilanzraum}} \\
&+ \underbrace{(\eta^{\text{LP}} \nabla) \nabla \mathbf{u}}_{\text{Impulstransport aus Scherkräften durch Bewegung des Volumenelementes in der viskosen Strömung}} \\
&+ \underbrace{\rho^{\text{LP,ref}} \left[1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}}) \right] \mathbf{g}}_{\text{Auftriebskraft durch natürliche Konvektion der flüssigen PCM-Phase im Bilanzraum}} + \underbrace{A_{\text{In}}(\phi) \mathbf{u}}_{\text{Inhibitionskraft zur Unbeweglichkeit der festen PCM-Phase im Bilanzraum}}
\end{aligned} \tag{5.240}$$

Die mathematische Formulierung der in Gl. (5.240) enthaltenen Vektoren $(\mathbf{u}, \partial \mathbf{u} / \partial t, \nabla p)$, Tensoren $(\nabla \mathbf{u}, (\nabla \mathbf{u})^\top)$ sowie aller erforderlichen mathematischen Operatoren sind an der Stelle aus Anhang C.1 zu entnehmen.

5.5 Übersicht Gesamt-Modellgleichungssystem

In diesem Abschnitt wird eine Übersicht von den zuvor hergeleiteten Bilanzgleichungen gegeben, die in Form eines PDGS die mathematische Beschreibung des Ein- und Mehrkammermodells mit und ohne PCM erlauben. Das gesamte Adsorbermodell weist neben den bereits aufgestellten Bilanzgleichungen für das Festbett aus Kap. 5.3, zusammengesetzt aus der Partikel- und Bulk-Fluidphase sowie für die PCM-Kammer aus Kap. 5.4, bestehend aus der flüssigen und festen PCM-Phase, zusätzlich noch zu bilanzierende Einphasensysteme auf. Gemäß den Modellgeometrien aus Kap. 5.1.1 zählen dazu die Fluidkammern sowie alle restlichen Feststoffwände wie bspw. die Lochbleche (aus Aluminium), Adsorberaußenwände (aus Polyamid) sowie in Bezug auf das Mehrkammermodell auch die Trennwände (aus Aluminium oder Polyamid) zwischen der PCM-Kammer und den beiden Festbetten. Alle genannten homogenen Bilanzräume werden analog zu den Bilanzgleichungen im Festbett aufgestellt und bedürfen daher keiner zusätzlichen Herleitung. Der Unterschied liegt lediglich in den Stoffdaten, dem Entfall der Austauschterme sowie den von der Porosität abhängigen Modellgleichungen. In den Fluidkammern ist deshalb $\varepsilon^{\text{F}} = 1$ und in den Feststoffmaterialien folglich $\varepsilon^{\text{F}} = 0$ zu setzen. Innerhalb dieser homogenen Phasen sind alle Transportkoeffizienten isotrop. Hinsichtlich der Dispersion reduziert sich daher der anisotrope effektive Dispersionskoeffizient zu einem isotropen rein molekularen Diffusionskoeffizienten im Fluidgemisch. Ferner vereinfacht sich der anisotrope effektive Wärmeleitungskoeffizient zu einem isotropen und temperaturabhängigen Wärmeleitungskoeffizient des Fluidgemisches bzw. einem konstanten Wärmeleitungskoeffizient des jeweiligen Feststoffes. Mathematisch gesehen lassen sich die einzelnen Bilanzräume k in Teilgebiete Ω^k zerlegen, die einen örtlich und zeitlich verteilten Raum aufspannen. Diese sind wiederum Bestandteil des gesamten Adsorbers (AD) im Gebiet

$$\Omega^{\text{AD}} = \left\{ \sum_{k=1}^{N_{\text{R}}} \Omega^k \right\} \in \mathbb{R}^2 \times (0, t^{\text{end}}) \tag{5.241}$$

und werden transient zwischen $t = 0$ bis $t = t^{\text{end}}$ in zylindrischen Koordinaten $\mathbf{x} = [r, z]^T$ eines rotationssymmetrischen Zylinders im reellen zweidimensionalen Raum \mathbb{R}^2 gelöst.

Die radiusabhängige Bettporosität sowie die ebenfalls vom Radius abhängigen effektiven Dispersions- und Wärmeleitungskoeffizienten müssen für den Übertrag von der Ein- auf die Mehrkammergeometrie, bedingt durch die zusätzlichen Innen- und Außenradien ($R_{\text{SK}2}^i, R_{\text{SK}2}^a$), modifiziert werden. Dazu wird zunächst die in der Bettporosität (vgl. Gl. (3.104))

$$\varepsilon^F(r) = \varepsilon^{F,\infty} \left[1 + \left(\frac{0,65}{\varepsilon^{F,\infty}} - 1 \right) \exp(-6,0 f_{\text{Po}}(r)) \right] \quad (5.242)$$

enthaltene radiusabhängige Funktion $f_{\text{Po}}(r)$ modifiziert. Eine Erweiterung von $f_{\text{Po}}(r)$ erfolgt basierend auf Gl. (3.105) für das Mehrkammermodell bestehend aus zwei Festbetten, die durch eine PCM-Kammer getrennt sind, mit

$$f_{\text{Po}}(r) = \begin{cases} \left(\frac{R_{\text{SK}1}^a - r}{d_{\text{eq}}^P} \right) & \text{für } r \leq R_{\text{SK}1}^a, \\ \left(\frac{|r - R_{\text{SK}2}^i|}{d_{\text{eq}}^P} \right) & \text{für } R_{\text{SK}1}^a < r \leq \frac{R_{\text{SK}2}^a + R_{\text{SK}2}^i}{2}, \\ \left(\frac{R_{\text{SK}2}^a - r}{d_{\text{eq}}^P} \right) & \text{für } \frac{R_{\text{SK}2}^a + R_{\text{SK}2}^i}{2} < r \leq R_{\text{SK}2}^a. \end{cases} \quad (5.243)$$

Als nächstes wird basierend auf Gl. (5.121) die radiusabhängige Funktion $f_{\text{Dis}}(r)$, die im radialen Dispersionskoeffizient (vgl. Gl. (3.108))

$$D_{\text{Dis},i} = D_{\text{Dis},i}^0(r) + K_{\text{Dis},1}^{\text{rad}} P e_{\text{Dis}} \frac{u_{r=0}}{\bar{u}} f_{\text{Dis}}(r) D_{\text{MD},i} \quad (5.244)$$

als Teil des effektiven Dispersionstensors $\hat{D}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}}$ (vgl. Gl. (3.106)) enthalten ist, auf

$$f_{\text{Dis}}(r) = \begin{cases} \left(\frac{R_{\text{SK}1}^a - r}{K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P} \right)^2 & \text{für } 0 \leq (R_{\text{SK}1}^a - r) \leq K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P, \\ \left(\frac{|r - R_{\text{SK}2}^i|}{K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P} \right)^2 & \text{für } (R_{\text{SK}1}^a - r) < |r - R_{\text{SK}2}^i| \leq K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P, \\ \left(\frac{R_{\text{SK}2}^a - r}{K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P} \right)^2 & \text{für } |r - R_{\text{SK}2}^i| < (R_{\text{SK}2}^a - r) \leq K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P, \\ 1 & \text{für } (R_{\text{SK}2}^a - r) > K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} d_{\text{eq}}^P \end{cases} \quad (5.245)$$

erweitert. Analog dazu ergibt sich ausgehend von Gl. (3.124) mit lediglich den beiden Substitutionen $f_{\text{Dis}}(r) \mapsto f_{\text{Wl}}(r)$ und $K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}} \mapsto K_{\text{Wl},2}^{\text{rad}}$ für die radiusabhängige Funktion $f_{\text{Wl}}(r)$ des radialen Wärmeleitungskoeffizienten (vgl. Gl. (3.124))

$$\lambda_r^{\text{FB}} = \lambda^0(r) + K_{\text{Wl},1}^{\text{rad}} P e_{\text{Wl}} \frac{u_{r=0}}{\bar{u}} f_{\text{Wl}}(r) \lambda^F, \quad (5.246)$$

der Teil des effektiven Wärmeleitungstensors $\hat{\lambda}^{\text{FB},\text{eff}}$ (vgl. Gl. (3.122)) ist, die gleiche Fallunterscheidung wie in Gl. (5.245). Nachfolgend ist zum einen in Tab. 5.6 das gesamte Gleichungssystem des Adsorbermodells für alle zu lösenden Bilanzräume zusammengefasst und zum anderen in Tab. 5.7 die dazugehörigen Modellparameter aufgelistet. Dabei umfassen diese Modellparameter alle im Gleichungssystem enthaltenen nichtlinearen und von den Lösungsvariablen abhängigen Größen, die wiederum aus weiteren funktionalen Variablen zusammengesetzt sind. Alle nicht explizit formulierten Variablen lassen sich basierend auf den Modelltheorien aus Kap. 3.4 sowie Kap. 3.5 ermitteln.

Tabelle 5.6: Gleichungssystem zur mathematischen Abbildung des Adsorbermodells inklusive PCM der Ein- und Mehrkammergeometrie gemäß Kap. 5.1.1. Dabei gelten die Abkürzungen: KG=Kontinuitätsgleichung, KB=Komponentenbilanz, EB=Energiebilanz und IB=Impulsbilanz.

Bilanzen im Festbett Ω^{FB}	Mathematischer Ausdruck der Bilanz kompressibler Mehrkomponentenströmungen in porösen Medien mit Sorption	Gleichung
KG der Partikelpase	$(1 - \varepsilon^{\text{F}}) \rho^{\text{P}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i^{N_{\text{K}}} \bar{X}_i \right) = (1 - \varepsilon^{\text{F}}) \rho^{\text{P}} \sum_i^{N_{\text{K}}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i)$	(5.58)
KG der Bulk-Fluidphase	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}}) = -\nabla \cdot (\rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} \mathbf{u}) - (1 - \varepsilon^{\text{F}}) \rho^{\text{P}} \sum_i^{N_{\text{K}}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i)$	(5.67)
KB der Partikelpase	$(1 - \varepsilon^{\text{F}}) \rho^{\text{P}} \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} = (1 - \varepsilon^{\text{F}}) \rho^{\text{P}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i)$	(5.74)
KB der Bulk-Fluidphase	$\rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} \frac{\partial y_i}{\partial t} = -(\rho^{\text{F}} \varepsilon^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i + \nabla \cdot [\varepsilon^{\text{F}} \hat{\mathbf{D}}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}} \nabla (y_i \rho^{\text{F}})] - (1 - \varepsilon^{\text{F}}) \rho^{\text{P}} [k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) - \sum_i^{N_{\text{K}}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) y_i]$	(5.90)
EB des Festbettes	$c_p^{\text{V,FB,eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = -\varepsilon^{\text{F}} [(\rho^{\text{F}} c_p^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla T] + \nabla \cdot (\hat{\lambda}^{\text{FB,eff}} \nabla T) + (1 - \varepsilon^{\text{F}}) [\rho^{\text{P}} \sum_i^{N_{\text{K}}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \Delta h_{\text{A},i}]$	(5.143)
IB des Festbettes	$\rho^{\text{F}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -(\rho^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla \mathbf{u} - \nabla p + \nabla \cdot [\eta^{\text{F}} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{\top} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}}]] + \left[\frac{\eta^{\text{F}}}{\kappa^{\text{F,FB}}} \varepsilon^{\text{F}} + \frac{C_{\text{Fo}} \rho^{\text{F}}}{\sqrt{\kappa^{\text{F,FB}}}} (\varepsilon^{\text{F}})^2 \mathbf{u} \right] \mathbf{u}$ $+ \left[\frac{(1 - \varepsilon^{\text{F}})}{\varepsilon^{\text{F}}} \rho^{\text{P}} \sum_i^{N_{\text{K}}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}} (X_i^{\text{GG}} - \bar{X}_i) \right] \mathbf{u}$	(5.161)
Bilanzen im PCM Ω^{PCM}	Mathematischer Ausdruck der Bilanz inkompressibler Mehrphasenströmungen mit Phasenwechsel	Gleichung
KG der PCM-Phase	$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$	(5.182)
EB der PCM-Phase	$c_p^{\text{V,PCM,eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = -(\rho^{\text{F}} c_p^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla T + \nabla \cdot (\lambda^{\text{PCM,eff}} \nabla T) - \rho^{\text{LP}} \Delta h_{\text{f}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi \right)$	(5.221)
IM der PCM-Phase	$\rho^{\text{LP}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -(\rho^{\text{LP}} \mathbf{u}) \cdot \nabla \mathbf{u} - \nabla p + (\eta^{\text{LP}} \nabla) \nabla \mathbf{u} + \rho^{\text{LP,ref}} [1 - \beta_V^{\text{PCM}} (T - T^{\text{ref}})] \mathbf{g} + A_{\text{In}}(\phi) \mathbf{u}$	(5.240)
Bilanzen im Restsystem Ω^{k}	Mathematischer Ausdruck der Bilanz kompressibler Mehrkomponentenströmungen und inkompressibler Einphasensysteme	Gleichung
KG der Fluidkammern	$\frac{\partial \rho^{\text{F}}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho^{\text{F}} \mathbf{u})$	-1
KB der Fluidkammern	$\rho^{\text{F}} \frac{\partial y_i}{\partial t} = -(\rho^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla y_i + \nabla \cdot [D_{\text{MD},i} \nabla (y_i \rho^{\text{F}})]$	-1
EB der Fluidkammern	$(\rho^{\text{F}} c_p^{\text{F}}) \frac{\partial T}{\partial t} = -[(\rho^{\text{F}} c_p^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla T] + \nabla \cdot (\lambda^{\text{F}} \nabla T)$	-1
EB der festen Wände ²	$(\rho^{\text{k}} c_p^{\text{k}}) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda^{\text{k}} \nabla T)$	-1
IB der Fluidkammern	$\rho^{\text{F}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -(\rho^{\text{F}} \mathbf{u}) \cdot \nabla \mathbf{u} - \nabla p + \nabla \cdot [\eta^{\text{F}} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{\top} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}}]]$	-1

¹ Die vorliegenden homogenen Bilanzgleichungen sind analog zu den Erhaltungsgleichungen im Festbett mit dem Unterschied, dass $\varepsilon^{\text{F}} = 1$ für die Fluidkammern und $\varepsilon^{\text{F}} = 0$ für die restlichen Feststoffwände einzusetzen ist. Zudem sind gleichzeitig alle Austauschtermen zu Null und alle Transportkoeffizienten als isotrop anzusetzen.

² Gilt für $k = \text{Al}$: Aluminiumwände (Lochbleche, PCM-Trennwände) und $k = \text{Pa}$: Polyamidwand (Adsorberausenwände, Trennwände ohne PCM).

Tabelle 5.7: Konstitutive nichtlineare Modellparameter des PDGS im Adsorbermodell für mit und ohne PCM, formuliert in Abhängigkeit von der Lösungsvariable. Nicht ausformulierte Modellparameter sind basierend auf den angegebenen Referenzen rekursiv ermittelbar und in Kap. 3 beschrieben.

Thermodynamik-Parameter	Mathematischer Ausdruck	Gleichung
Gleichgewichtsbeladung, BET-Sorptionsisothermenfeld	$X_i^{\text{GG}}(T, y_i) = X_i^{\text{max}} \frac{K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i}{1 - \theta_i} \cdot \frac{1 - (N_{\text{BET}} + 1) \theta_i^{N_{\text{BET}} + N_{\text{BET}} \theta_i^{(N_{\text{BET}} + 1)}}}{1 + (K_{\text{So}}^{\text{GG}} - 1) \theta_i - K_{\text{So}}^{\text{GG}} \theta_i^{(N_{\text{BET}} + 1)}}$ mit $K_{\text{So}}^{\text{GG}} = f(T)$, $X_i^{\text{max}} = f(T)$, $\theta_i = f(T, y_i)$	(3.49), (3.46), (5.105), (3.47)
Spezifische Austauschenthalpie	$\Delta h_{A,i}(T, y_i) = \Delta \tilde{H}_{\text{So},i} / \tilde{M}_i$ mit $\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}(T, y_i) = \Delta \tilde{H}_{\text{B},\text{pri},i}(T, y_i) + \Delta \tilde{H}_{\text{B},\text{sek},i}(T, y_i) + \Delta \tilde{H}_{\text{V},i}(T)$	(3.62), (3.59), (3.55), (3.60)
Phasenanteil im PCM	$\phi(T) = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(\frac{C_f(T - \bar{T}_f)}{\Delta T_f} \right) + 1 \right]$ mit $\bar{T}_f = T_f^{\text{min}} + \frac{\Delta T_f}{2}$, $T_f^{\text{max}} - \frac{\Delta T_f}{2}$	(3.152), (3.150)
Kinetik-Parameter	Mathematischer Ausdruck	Gleichung
Effektiver Gesamt-Stofftransportkoeffizient	$k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}(T, p, y_i) = \left[\frac{1}{k_{\text{int},i}^{\text{eff}}} + \frac{1}{k_{\text{ext},i}} \right]^{-1}$ mit $k_{\text{int},i}^{\text{eff}}(T, y_i) = \frac{60}{(d_{\text{eq}}^{\text{P}})^2} D_i^{\text{P,eff}}(T, y_i)$, $k_{\text{ext},i}(T, p, y_i) = a^{\text{V}} \beta_{\text{ext},i}(T, p, y_i)$	(3.67), (3.89), (3.93)
Effektiver Dispersionstensor	$\hat{D}_{\text{Dis},i}^{\text{eff}}(T, y_i, p, u, r) = \left([D_{\text{Dis},r,i} \ D_{\text{Dis},z,i} \ 0]^{\text{T}} \circ \hat{\mathbf{f}} \right)$ mit $D_{\text{Dis},z,i}(T, y_i, p, u, r)$, $D_{\text{Dis},r,i}(T, y_i, p, u, r)$	(3.106), (3.107), (3.108)
Molekularer Diffusionskoeffizient	$D_{\text{MD},i}(T, p, y_i) = (1 - \hat{y}_i) \left[\sum_{j \neq i}^{N_K} \left(\frac{\hat{y}_j}{D_{\text{MD},i,j}} \right) \right]^{-1}$ mit $D_{\text{MD},i,j}(T, p)$	(3.81), (3.82)
Energetik-Parameter	Mathematischer Ausdruck	Gleichung
Effektiver Wärmeleitungstensor	$\hat{\lambda}^{\text{FB,eff}}(T, y_i, u, r) = \left([\lambda_r^{\text{FB}} \ \lambda_z^{\text{FB}} \ 0]^{\text{T}} \circ \hat{\mathbf{f}} \right)$ mit $\lambda_z^{\text{FB}} = f(T, y_i, u, r)$, $\lambda_r^{\text{FB}} = f(T, y_i, u, r)$	(3.122), (3.123), (3.124)
Effektive volumenspezifische Wärmekapazität des Festbettes	$c_p^{\text{V,FB,eff}}(T, y_i, p) = (1 - \varepsilon^{\text{F}}) c_p^{\text{V,P,eff}} + \varepsilon^{\text{F}} \rho^{\text{F}} c_p^{\text{F}}$ mit $c_p^{\text{V,P,eff}}(T, y_i, p) = (1 - \varepsilon^{\text{P}}) \rho^{\text{S}} c_p^{\text{S}} + \varepsilon^{\text{P}} \rho^{\text{F}} c_p^{\text{F}}$, $c_p^{\text{F}} = f(T, y_i)$, $\rho^{\text{F}} = f(T, y_i, p) \rightarrow$ aus idealem Gasgesetz	(3.114), (3.115), (3.12)
Effektive volumenspezifische Wärmekapazität des PCM	$c_p^{\text{V,PCM,eff}}(T) = (1 - \phi) \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} + \phi \rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} = \phi \left(\rho^{\text{LP}} c_p^{\text{LP}} - \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}} \right) + \rho^{\text{SP}} c_p^{\text{SP}}$ mit $\phi(T)$	(3.154), (3.152)
Dynamik-Parameter	Mathematischer Ausdruck	Gleichung
Bettporosität	$\varepsilon^{\text{F}}(r) = \varepsilon^{\text{F},\infty} \left[1 + \left(\frac{0,65}{\varepsilon^{\text{F},\infty}} - 1 \right) \exp(-6,0 \cdot f_{\text{Po}}) \right]$ mit $f_{\text{Po}}(r) = \frac{R-r}{d_{\text{eq}}^{\text{P}}}$	(3.104), (5.243)
Permeabilität im Festbett	$\kappa^{\text{FB}} = \frac{(d_{\text{eq}}^{\text{P}} \varepsilon^{\text{F}})^2}{C_{\text{CK}}(1 - \varepsilon^{\text{F}})^2}$ mit $d_{\text{eq}}^{\text{P}} = d^{\text{P}} \left(\frac{3}{2} (d^{\text{P}})^2 l^{\text{P}} \right)^{1/3}$	(3.143), (3.35)

5.6 Anfangs- und Randbedingungen

Die numerische Lösung des transienten und ortsabhängigen Adsorbermodells in Form eines PDGS aus Kap. 5.5 erfordert für jede Lösungsvariable die Kenntnis bestimmter Anfangs- und Randbedingungen. Diese sind je nach Simulationsfall und Modellgeometrie unterschiedlich. Bezogen auf die vorliegende Arbeit werden Anfangs- sowie Randbedingungen definiert, die für die zu untersuchenden Prüfzenarien des Ein- und Mehrkammermodells gemäß Kap. 5.1.2 relevant sind. Dazu zählt unter anderem die Kopplung des Adsorbermodells mit dem Kraftstoffverdampfungsmodell aus Kap. 5.2, wodurch die Erstellung des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells möglich wird. Anhand der Anfangsbedingungen wird für die Zeit $t = 0$ der Zustand zu Beginn der numerischen Berechnung des Modellgleichungssystems im gesamten Lösungsraum des Adsorbers Ω^{AD} (vgl. Gl. (5.248)) festgelegt, sodass hierbei jede Lösungsvariable $\psi(\mathbf{x}, t)$ [J, kg, m, s] nur noch vom Ort \mathbf{x} abhängig ist. In dem Fall gilt für den gesamten Lösungsraum die Anfangsbedingung:

$$\psi(\mathbf{x}, 0) = \psi(\mathbf{x}) = \psi^0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega^{\text{AD}} \quad (5.247)$$

In der vorliegenden Arbeit sind gemäß Kap. 5.1.2 unterschiedliche Prüfzenarien bzw. Simulationsprozeduren durchzuführen. Die einzelnen Testabschnitte unterscheiden sich dabei nicht nur im Wert der Anfangs- und Randbedingungen, sondern auch in deren Typ und Position am Adsorber ändern. Infolgedessen ist es notwendig für jeden Simulationsfall spezifische Anfangs- und Randbedingungen zu definieren, wobei die Anfangsbedingungen pro Testabschnitt den Lösungsendwerten aus dem vorherigen Simulationsteil entsprechen. Beide Adsorbermodelle, ob als Ein- oder Mehrkammergeometrie ausgeführt, sind über unterschiedliche Randbedingungen mit angrenzenden Gebieten gekoppelt. Im Folgenden wird dabei zwischen äußeren und inneren Randbedingungen unterschieden. Äußere Randbedingungen verknüpfen das Adsorbermodell mit Gebieten, die nicht explizit Teil des Lösungsraumes im Modellgleichungssystem sind. Dazu zählen die Atmosphäre (bestehend aus inertem Stickstoff), die den gesamten Adsorber umschließt, sowie die an den Adsorberanschlüssen zu- oder abgeführten Stoffströme in Form eines Modellkraftstoffdampfes aus dem Tank oder der Stickstoff-Spülstrom aus der Umgebung. Auf der anderen Seite sind innere Randbedingungen für die mathematische Verknüpfung der einzelnen Bilanzräume untereinander notwendig. Darin inbegriffen sind neben den Festbetten und der PCM-Kammer die dazu angrenzenden Fluidkammern und Feststoffwände. An jeder äußeren und inneren Phasengrenze werden, je nach Spezifikation, Massen-, Impuls- und Energieströme transportiert, die zur Lösung der entsprechenden Erhaltungsgleichungen im PDGS erforderlich sind. Im Allgemeinen lassen sich die Randbedingungen an den Rändern $\Gamma^k = \partial\Omega^k$ der Bilanzräume Ω^k für den gesamten Zeitbereich $t = (0, t^{\text{end}})$ definieren. Mathematisch formuliert treten im Adsorbermodell folgende zwei Typen an Randbedingungen auf:

$$\psi^k(\mathbf{x}, t) = g^k(\mathbf{x}, t) \quad \text{bzw.} \quad \nabla\psi^k(\mathbf{x}, t) = g^k(\mathbf{x}, t) \quad \forall (\mathbf{x}, t) \in \Gamma^k \times (0, t^{\text{end}}) \quad (5.248)$$

Am Rand können demnach Werte einer Lösungsvariable oder deren Gradienten mit Randbedingung g^k [J, kg, m, s] gleichgesetzt werden, die entweder einem konstanten Wert (*Dirichlet*-Randbedingung), einem Gradienten (*Neumann*-Randbedingung) oder einer Mischform (*Cauchy*-Randbedingung) entsprechen. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Rechengebiete Ω^k und den dazugehörigen Rändern Γ^k sind diese in Abb. 5.21 für das Ein- und Mehrkammermodell eines 2D-rotationssymmetrischen zylinderförmigen Adsorbers gezeigt.

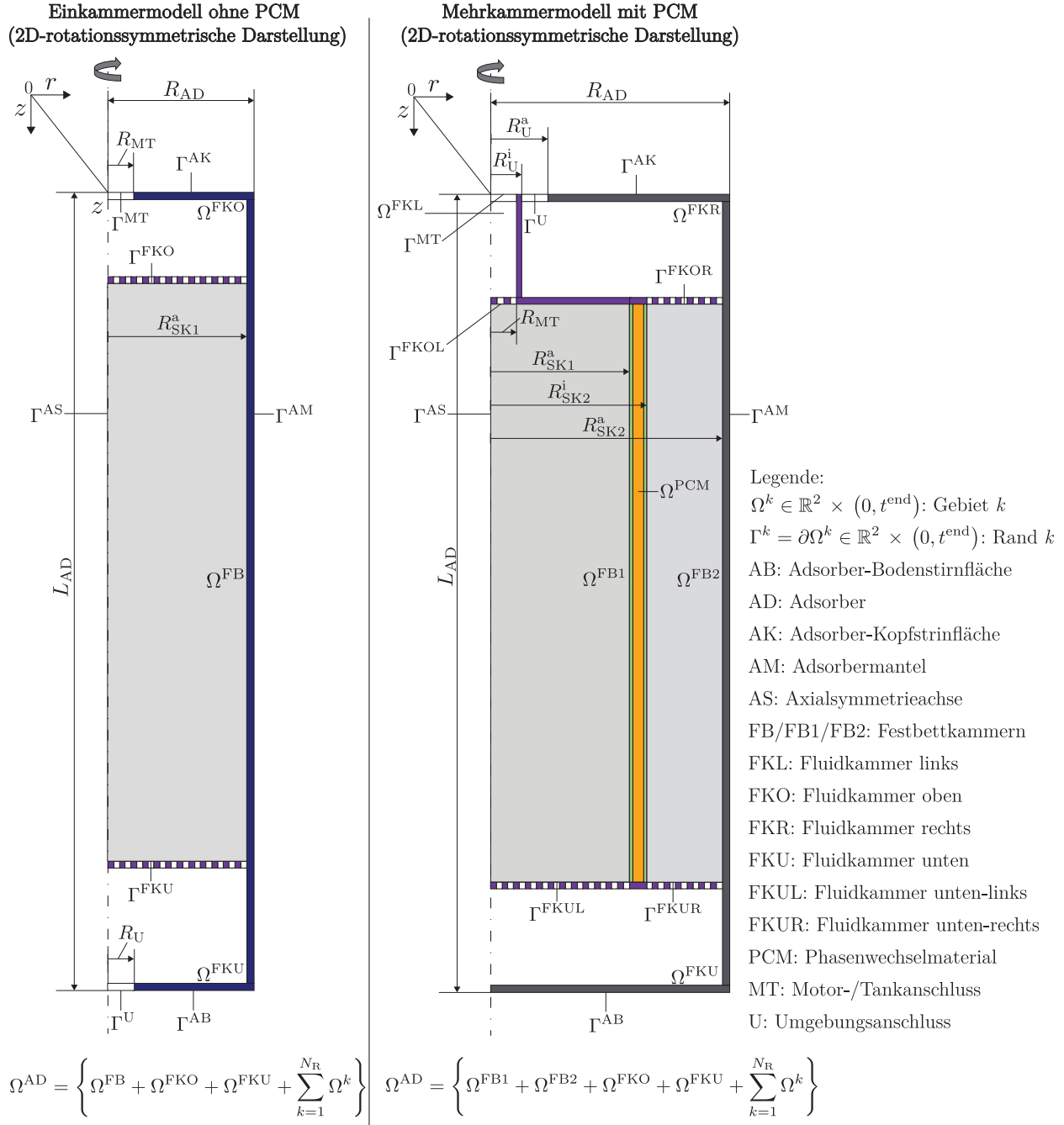


Abbildung 5.21: Darstellung mathematischer Gebiete und Randbedingungen als Teil eines Modellgleichungssystems des Einkammermodells ohne PCM (links) und des Mehrkammermodells mit PCM (rechts) – vgl. Kap. 5.1.1. Nicht explizit markierte Ränder (Lochbleche, Innenwände, etc.) werden als Rest ($k = [1 \cdots N_R]$) zusammengefasst.

Zu den in Abb. 5.21 gezeigten Teilgebieten bzw. Bilanzräumen sind für das Einkammermodell ohne PCM in Tab. 5.8 und für das Mehrkammermodell mit PCM in Tab. 5.9 die einzelnen Anfangs- und Randbedingungen aller zu untersuchenden Simulationsfälle aufgelistet.

Tabelle 5.8: Anfangs- und Randbedingungen zur Lösung des Modellgleichungssystems im Einkammermodell des Adsorbers ohne PCM, bezogen auf die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Prüfzenarien.

Parameter	Anfangsbedingungen		
Prüfszenario	AD1	DE1	AD2
Gesamter Adsorber $\forall \mathbf{x} \in \Omega^{\text{AD}}:$			
Fluidmassenanteil	$y_i = 0$	$y_i = y_{\text{AD1},i}^{\text{end}}$	$y_i = y_{\text{DE1},i}^{\text{end}}$
Mittlere Partikelbeladung	$\bar{X}_i = 0$	$\bar{X}_i = \bar{X}_{\text{AD1},i}^{\text{end}}$	$\bar{X}_i = \bar{X}_{\text{DE1},i}^{\text{end}}$
Temperatur	$T = T^0$	$T = T_{\text{AD1}}^{\text{end}}$	$T = T_{\text{DE1}}^{\text{end}}$
Geschwindigkeit	$\mathbf{u} = \mathbf{0}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{AD1}}^{\text{end}}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{DE1}}^{\text{end}}$
Parameter	Äußere Randbedingungen ¹		
Prüfszenario	AD1	DE1	AD2
Axialsymmetrieachse $\{r = 0 \ \& \ 0 < z < L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{AS}}:$			
Fluidmassenanteil	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	wie AD1	wie AD1
Temperatur	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	wie AD1	wie AD1
Geschwindigkeit/Druck	$-\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{T}} = \mathbf{0}$	wie AD1	wie AD1
Motor-/Tankstutzen $\{0 < r < R_{\text{MT}}; z = 0\} \in \Gamma_{\text{MT}}:$			
Fluidmassenanteil	$y_i = y_{i,\text{AD1}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	$y_i = y_{i,\text{AD2}}$
Temperatur	$T = T_{\text{AD1}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	$T = T_{\text{AD2}}$
Geschwindigkeit/Druck	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{AD1}}$	$p = p_{\infty}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{AD2}}$
Umgebungsstutzen $\{0 < r < R_{\text{U}}; z = L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{U}}:$			
Fluidmassenanteil	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	$y_i = y_{i,\text{DE1}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$
Temperatur	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	$T = T_{\text{DE1}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$
Geschwindigkeit/Druck	$p = p_{\infty}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{DE1}}$	$p = p_{\infty}$
Adsorbermantel $\{r = R_{\text{AD}} \ \& \ 0 < z < L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{AM}}:$			
Temperatur	$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{VW}}$	wie AD1	wie AD1
Adsorber-Kopfstirnfläche $\{R_{\text{MT}} < r < R_{\text{AD}}; z = 0\} \in \Gamma_{\text{AK}}:$			
Temperatur	$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{HW}}$	wie AD1	wie AD1
Adsorber-Bodenstirnfläche $\{R_{\text{U}} < r < R_{\text{AD}}; z = L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{AB}}:$			
Temperatur	$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{HW}}$	wie AD1	wie AD1
Parameter	Innere Randbedingungen ¹		
Prüfszenario	AD1	DE1	AD2
Phasengrenzen zw. Festbett & Fluidkammern $\forall (\mathbf{x}, t) \in \{\Gamma^{\text{FKO}}, \Gamma^{\text{FKU}}\}:$			
Fluidmassenanteil	$-\dot{\mathbf{m}}_i^k = \dot{\mathbf{m}}_i^{k+1}$	wie AD1	wie AD1
Temperatur	$-\dot{\mathbf{e}}^k = \dot{\mathbf{e}}^{k+1}$	wie AD1	wie AD1
Geschwindigkeit/Druck	$-\dot{\mathbf{p}}^k = \dot{\mathbf{p}}^{k+1}$	wie AD1	wie AD1
Restliche Phasengrenzen² $\forall (\mathbf{x}, t) \in \{\sum_{k=1}^K \Gamma^k\}:$			
Temperatur	$-\dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}}^k = \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}}^{k+1}$	wie AD1	wie AD1

¹ Es werden Randbedingungen aufgestellt, die zur Lösung des Modellgleichungssystems im zu betrachtenden Gebiet relevant sind, nicht gezeigte Randbedingungen bestimmter Lösungsvariablen sind demnach automatisch Null.

² Hier gilt jeweils die No-Slip-Bedingung ($\mathbf{u} \equiv 0$) undurchlässiger Ränder, sodass ein reiner Phasenaustausch durch Wärmeleitung stattfindet.

Tabelle 5.9: Anfangs- und Randbedingungen zur Lösung des Modellgleichungssystems im Mehrkammermodell des Adsorbers mit PCM, gekoppelt mit der transienten Kraftstoffverdampfung im Tank und bezogen auf die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Prüfscenarien.

Parameter	Anfangsbedingungen			
Prüfscenario	VK	RL	HS / VS	DI
Gesamter Adsorber $\forall \mathbf{x} \in \Omega^{\text{AD}}:$				
Fluidmassenanteil	$y_i = 0$	$y_i = y_{\text{VK},i}^{\text{end}}$	$y_i = y_{\text{RL},i}^{\text{end}}$	$y_i = y_{\text{VS},i}^{\text{end}}$
Mittlere Partikelbeladung	$\bar{X}_i = 0$	$\bar{X}_i = \bar{X}_{i,\text{VK}}^{\text{end}}$	$\bar{X}_i = \bar{X}_{\text{RL},i}^{\text{end}}$	$\bar{X}_i = \bar{X}_{\text{RL},i}^{\text{end}}$
Temperatur	$T = T^0$	$T = T_{\text{VK}}^{\text{end}}$	$T = T_{\text{RL}}^{\text{end}}$	$T = T_{\text{VS}}^{\text{end}}$
Geschwindigkeit/Druck	$\mathbf{u} = \mathbf{0}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{VK}}^{\text{end}}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{RL}}^{\text{end}}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{VS}}^{\text{end}}$
Parameter	Äußere Randbedingungen ¹			
Prüfscenario	VK	RL	HS / VS	DI
Axialsymmetrieachse $\{r = 0 \text{ \& } 0 < z < L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{AS}}:$				
Fluidmassenanteil	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	wie VK	wie VK	wie VK
Temperatur	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	wie VK	wie VK	wie VK
Geschwindigkeit/Druck	$-\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{I}} = 0$	wie VK	wie VK	wie VK
Motor-Tank-Stutzen $\{0 < r < R_{\text{MT}}; z = 0\} \in \Gamma_{\text{MT}}:$				
Fluidmassenanteil	$y_i = y_{i,\text{VK}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	$y_i = y_{\text{HS/VS},i}$	$y_i = y_{\text{DI},i}(t)$
Temperatur	$T = T_{\text{VK}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	$T = T_{\text{HS/VS}}$	$T = T_{\text{DI}}(t)$
Geschwindigkeit/Druck	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{VK}}$	$p = p_{\infty}$	$\mathbf{u} = \mathbf{0}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{DI}}(t)$
Umgebungsstutzen $\{R_{\text{U}}^{\text{I}} < r < R_{\text{U}}^{\text{A}}; z = 0\} \in \Gamma_{\text{U}}:$				
Fluidmassenanteil	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	$y_i = y_{i,\text{RL}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = 0$
Temperatur	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	$T = T_{\text{RL}}$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = 0$
Geschwindigkeit/Druck	$p = p_{\infty}$	$\mathbf{u} = -\mathbf{n} u_{\text{RL}}$	$p = p_{\infty}$	$p = p_{\infty}$
Adsorbermantel $\{r = R_{\text{AD}} \text{ \& } 0 < z < L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{AM}}:$				
Temperatur	$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{VW}}$	wie VK	wie VK	wie VK
Adsorber-Kopfstrirfläche $\{R_{\text{U}}^{\text{A}} < r < R_{\text{AD}}; z = 0\} \in \Gamma_{\text{AK}}:$				
Temperatur	$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{HW}}$	wie VK	wie VK	wie VK
Adsorber-Bodenstrirfläche $\{0 < r < R_{\text{AD}}; z = L_{\text{AD}}\} \in \Gamma_{\text{AB}}:$				
Temperatur	$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{HW}}$	wie VK	wie VK	wie VK
Parameter	Innere Randbedingungen ¹			
Prüfscenario	VK	RL	HS / VS	DI
Phasengrenzen zw. Festbett & Fluidkammern $\forall (\mathbf{x}, t) \in \{\Gamma^{\text{FKOL}}, \Gamma^{\text{FKOR}}, \Gamma^{\text{FKUL}}, \Gamma^{\text{FKUR}}\}:$				
Fluidmassenanteil	$-\dot{\mathbf{m}}_i^k = \dot{\mathbf{m}}_i^{k+1}$	wie VK	wie VK	wie VK
Temperatur	$-\dot{\mathbf{e}}^k = \dot{\mathbf{e}}^{k+1}$	wie VK	wie VK	wie VK
Geschwindigkeit/Druck	$-\dot{\mathbf{p}}^k = \dot{\mathbf{p}}^{k+1}$	wie VK	wie VK	wie VK
Restliche Phasengrenzen² $\forall (\mathbf{x}, t) \in \{\sum_{k=1}^K \Gamma^k\}:$				
Temperatur	$-\dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}}^k = \dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}}^{k+1}$	wie VK	wie VK	wie VK

¹ Es werden Randbedingungen aufgestellt, die zur Lösung des Modellgleichungssystems im zu betrachtenden Gebiet relevant sind, nicht gezeigte Randbedingungen bestimmter Lösungsvariablen sind demnach automatisch Null.

² Hier gilt jeweils die No-Slip-Bedingung ($\mathbf{u} \equiv 0$) undurchlässiger Ränder, sodass eine reiner Phasenaustausch durch Wärmeleitung stattfindet.

In allen Simulationsabschnitten entsprechen die Temperaturen an den jeweiligen Zuläufen der Umgebungstemperatur, die – außer im DI für das Mehrkammermodell – konstant sind. Gleichzeitig ist jeweils auch der Druck konstant und entspricht dem Atmosphärendruck von $p_\infty = 1,013$ bar. Da das Mehrkammermodell eine direkte Kopplung mit dem Kraftstoffverdampfungsmodell des Tanks darstellt, sind darin die Randbedingungen am Motor-Tank-Stutzen für die HS-, VS- sowie DI-Phasen des SHED-Tests äquivalent zu den Werten am Tankaustritt. Während des HS und VS ist die Temperatur konstant und es tritt demnach kein Kraftstoffdampfgemisch aus dem Tank aus, sodass hierbei die Zulaufgeschwindigkeiten Null sind. Steigt die Temperatur mit der Zeit wie im DI an, so findet im Tank ein instationärer Verdampfungsprozess statt. Dieser hat transiente Zulaufbedingungen am Motor-/Tankanschluss zur Folge. Dementsprechend sind im DI, nach der Berechnung der Kraftstoffverdampfung aus Kap. 5.2.4, als Randbedingung am Motor-Tank-Stutzen für den Massenstrom aus Gl. (5.46) und den Massenanteil pro Spezies i gemäß Gl. (5.45) die Beziehungen

$$\dot{M}_{\text{DI}}(t) = \dot{M}_{\text{T}}^{\text{V,aus}}(t) \quad \text{und} \quad y_{\text{DI},i}(t) = y_{\text{T},i}^{\text{aus}}(t) \quad (5.249)$$

anzusetzen.

Für die verschiedenen Adsorptionsprozesse (AD1, AD2, VK, DI) sowie Desorptionsprozesse (D1, RL) werden für die Lösung der Impulsbilanz die entsprechenden Geschwindigkeiten an den jeweiligen Adsorberanschlüssen gefordert. Aus praktischen Gründen werden an der Stelle meist Massenströme bzw. Volumenströme vorgegeben, sodass diese Variablen noch in die entsprechenden Geschwindigkeiten umzurechnen sind. Für die Adsorptionsphasen des Einkammermodells (AD1, AD2) sowie dem Adsorptionsprozess der VK im Mehrkammermodell werden am Motor-/Tankanschluss jeweils konstante Massenströme anhand von *Dirichlet*-Randbedingungen angesetzt, die sich pro Fall \sharp ($\sharp = \text{AD1; AD2; VK}$) allgemein mit

$$u_\sharp = \frac{\dot{M}_\sharp^{\text{V,ein}}}{\rho_\sharp A_{\text{MT}}} \quad (5.250)$$

in Form der Geschwindigkeit u_\sharp ausdrücken lassen. Hierbei wird mit A_{MT} die durchströmte Querschnittsfläche am entsprechenden Motor-/Tankanschluss eingesetzt. Die dazugehörige Dichte berechnet sich ausgehend von dem idealen Gasgesetz mit

$$\rho_\sharp = \frac{p_\infty \tilde{M}_\sharp}{\tilde{R} T_\sharp}, \quad (5.251)$$

wobei sich die Gesamtmolmasse aus den Massenanteilen im Zulauf nach

$$\tilde{M}_\sharp = \sum_{i=1}^N y_{\sharp,i} \tilde{M}_i \quad \text{mit} \quad y_{\sharp,i} = \tilde{y}_{\sharp,i} \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_\sharp} \quad (5.252)$$

ergibt.

Auf der anderen Seite werden für die Desorptionsphase des Einkammermodells (D1) und dem Desorptionsprozess im RL des Mehrkammermodells Volumenströme vorgegeben, sodass die Desorptionsgeschwindigkeit für den entsprechenden Simulationsabschnitt \sharp ($\sharp = \text{D1; RL}$) mit

$$u_\sharp = \frac{\dot{V}_\sharp}{A_{\text{U}}} \quad (5.253)$$

berechnet werden kann. Darin bezeichnet A_U die durchströmte Querschnittsfläche am jeweiligen Umgebungsanschluss.

An den Adsorberausgängen werden *Neumann*-Randbedingungen vorgegeben, die hinsichtlich der Berechnung der Komponentenbilanz am Rand der Fluidkammern den flächenspezifischen Dispersionsmassenstrom $\dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i}$ [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$] zu Null setzen. An der Stelle findet somit ein rein konvektiver Massenabtransport statt. Die dazugehörige Randbedingung lässt sich in Abhängigkeit des Fluidmassenanteils (vgl. Tab. 5.6) wie folgt ausdrücken:

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i} = -\mathbf{n} \cdot \left[D_{\text{MD},i} \nabla (y_i \rho^F) \right] = 0 \quad (5.254)$$

In Bezug auf die Lösung der Energiebilanz folgt für den flächenspezifischen Wärmeleitungsstrom $\dot{\mathbf{q}}_{\text{Wl}}$ (vgl. Tab. 5.6) am Adsorberausgang analog dazu die *Neumann*-Randbedingung am Rand der Fluidkammern mit

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{Wl}} = \mathbf{n} \cdot (\lambda^F \nabla T) = 0. \quad (5.255)$$

An der Stelle wird der örtliche Temperaturgradient zu Null gesetzt.

Am Mantel sowie den Stirnflächen des Adsorbers findet ein Wärmeaustausch durch natürliche Konvektion mit der Umgebung statt. Hier wird der Wärmeleitungsstrom, jeweils bezogen auf die entsprechende Oberfläche, mit dem konvektiven Wärmestrom zur Umgebung (vgl. Gl. (3.136)) gleichgesetzt:

$$\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{Wl}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{VW}} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{Wl}} = \dot{q}_{\infty}^{\text{HW}} \quad (5.256)$$

Dieser lässt sich gemäß der Modellbeziehungen aus Kap. 3.4.4 für die vertikalen und horizontalen Wände in Form einer Temperaturdifferenz mit

$$\dot{q}_{\infty}^{\text{VW}} = -\alpha_{\infty}^{\text{VW}} (T - T_{\infty}) \quad \text{bzw.} \quad \dot{q}_{\infty}^{\text{HW}} = -\alpha_{\infty}^{\text{HW}} (T - T_{\infty}) \quad (5.257)$$

ausdrücken. In diesem Fall handelt es sich auf Grund der Abhängigkeit von der Lösungsvariable am Rand, demnach der Temperatur an der Adsorberoberfläche, um eine *Cauchy*-Randbedingung. Die Wärmeübertragungskoeffizienten sind dabei nichtlinear und selbst von der Oberflächentemperatur abhängig. Diese berechnen sich für den vertikal angeströmten Adsorbermantel mit $\alpha_{\infty}^{\text{VW}}(T)$ aus Gl. (3.137) und für die horizontal angeströmten Stirnflächen mit $\alpha_{\infty}^{\text{HW}}(T)$ nach Gl. (3.138).

An der axialen Symmetrieachse heben sich die Massen-, Energie- und Impulsströme aller daran anliegenden Gebiete k auf, sodass sich der Lösungsraum an der Symmetrieachse spiegeln lässt. Genauer gesagt sind die Gradienten des Massenanteils, der Temperatur sowie der Geschwindigkeit an der Stelle Null. Bezüglich der Impulsbilanz entfallen hierbei alle Spannungen (viskose Spannungen $\hat{\boldsymbol{\tau}}^k$ und der Druck p) bzw. der Gesamtspannungstensor $\hat{\mathbf{I}}^k$. Für die Symmetrieachse ergeben sich demnach folgende Randbedingungen (vgl. Tab. 5.6):

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{m}}_{\text{Dis},i}^k = -\mathbf{n} \cdot \left[D_i^k \nabla (y_i^k \rho^k) \right] = 0 \quad (5.258)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{q}}_{\text{Wl}}^k = \mathbf{n} \cdot (\lambda^k \nabla T^k) = 0 \quad (5.259)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{I}}^k = -\mathbf{n} \cdot (p \hat{\mathbf{I}} - \hat{\boldsymbol{\tau}}^k) = -\mathbf{n} \cdot \left(p \hat{\mathbf{I}} + \eta^k \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{\top} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}} \right] \right) = \mathbf{0} \quad (5.260)$$

An den übrigen Rändern sind die Ströme gleich, allerdings nicht Null. Zwischen den einzelnen

Fluidkammern und Festbetten wird flächenspezifisch ein Gesamtmassenstrom, Gesamtenergiestrom und Gesamtimpulsstrom übertragen. Diese setzen sich per Definition aus einem konvektiven und dispersiven Anteil zusammen. Der flächenspezifische Komponentenmassenstrom schreibt sich zu

$$\dot{\mathbf{m}}_i^k = \left(\rho^k \varepsilon^k \mathbf{u} y_i^k \right) - \left[D_i^k \nabla \left(y_i^k \rho^k \right) \right], \quad (5.261)$$

der flächenspezifische Energiestrom $\dot{\mathbf{e}}^k$ [W m⁻²] mit

$$\dot{\mathbf{e}}^k = - \left(\rho^k \varepsilon^k c_p^k \mathbf{u} T^k \right) + \left(\lambda^k \nabla T^k \right), \quad (5.262)$$

und letztlich der flächenspezifische Impulsstrom $\dot{\mathbf{p}}^k$ [N m⁻²] ausformuliert nach

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{p}}^k &= \left(\rho^k \varepsilon^k \mathbf{u} \mathbf{u} - \hat{\boldsymbol{\Pi}}^k \right) = \left(\rho^k \varepsilon^k \mathbf{u} \mathbf{u} \right) - \left(p \hat{\mathbf{I}} - \hat{\boldsymbol{\tau}}^k \right) \\ &= \left(\rho^k \varepsilon^k \mathbf{u} \mathbf{u} \right) - \left(p \hat{\mathbf{I}} + \eta^k \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^\top - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}} \right] \right). \end{aligned} \quad (5.263)$$

Formal gelten demnach zwischen der Phase k und der Nachbarphase $k+1$ die Randbedingungen:

$$-\dot{\mathbf{m}}_i^k = \dot{\mathbf{m}}_i^{k+1} \quad (5.264)$$

$$-\dot{\mathbf{e}}^k = \dot{\mathbf{e}}^{k+1} \quad (5.265)$$

$$-\dot{\mathbf{p}}^k = \dot{\mathbf{p}}^{k+1} \quad (5.266)$$

Bei angrenzenden Feststoffwänden sind bedingt durch den undurchlässigen Feststoff die Geschwindigkeiten an den entsprechenden Rändern Null, sodass hierbei lediglich die flächenspezifischen Wärmeleitungsströme mit

$$\begin{aligned} -\dot{\mathbf{q}}_{\text{WI}}^k &= \dot{\mathbf{q}}_{\text{WI}}^{k+1} \\ \left(\lambda^k \nabla T^k \right) &= - \left(\lambda^{k+1} \nabla T^{k+1} \right) \end{aligned} \quad (5.267)$$

gleichzusetzen sind.

5.7 Numerische Methoden

Im aktuellen Abschnitt erfolgt die Formulierung der numerischen Berechnungsmethoden, die zur Lösung des multiphysikalischen Adsorbermodells aus Kap. 5.5 erforderlich sind. Das dazugehörige Modellgleichungssystem entspricht im mathematischen Sinne einem PDGS, das Änderungsraten ersten bis zweiten Grades aufweist und über Anfangs- und Randbedingungen nach Kap. 5.6 bestimmt ist. Zudem sind die darin enthaltenen Lösungsvariablen transient und ortsabhängig, sodass keine explizite analytische Lösung des PDGS möglich ist. Ferner sind auch die Transportkoeffizienten teilweise von den Lösungsvariablen abhängig, wodurch ein nichtlineares PDGS zu lösen ist. Infolgedessen ist es zwingend erforderlich, das Modellgleichungssystem durch geeignete numerische Verfahren räumlich und zeitlich zu diskretisieren, um anschließend über ein iteratives Berechnungsverfahren das exakte Problem durch Lösung eines diskreten Gleichungssystems numerisch zu approximieren. Dabei kann wiederum in jedem Iterationsschritt das nichtlineare PDGS in ein

einfaches lineares Gleichungssystem (LGS) überführt und somit anhand geeigneter Berechnungsalgorithmen (Solvem) gelöst werden. Hierzu wird das CAE¹-Berechnungswerkzeug COMSOL Multiphysics 5.0 genutzt, das nach individueller Spezifizierung der numerischen Lösungsverfahren die Zeit- und Ortsdiskretisierung und anschließend mit einem ausgewählten Solver die Lösung des zuvor implementierten Modellgleichungssystems übernimmt. Dieses CAE-Werkzeug vereint dabei die drei elementaren Bausteine einer numerischen Simulationsplattform, bestehend aus dem Pre-Prozessor zur Verknüpfung des geometrischen Modells mit den darin spezifizierten Modellgleichungssystem mit anschließender Modelldiskretisierung, den Solver für die Lösung des entsprechenden PDGS sowie dem Post-Prozessor, der eine visuelle Auswertung der Inhalte aus der Ergebnismatrix ermöglicht. In Bezug auf die Berechnung des LGS wird pro Iterationsschritt ein voreingestellter direkter Solver mit der Bezeichnung PARDISO² verwendet, der gerade für große dünnbesetzte Lösungsmatrizen besonders effizient ist und das LGS anhand einer LU-Zerlegung löst [290]. Auf der anderen Seite erfolgt die vollständig gekoppelte instationäre Lösung des PDGS durch eine iterative Berechnung in Form eines automatisch gedämpften *Newton*-Verfahrens. Zugleich ergibt sich damit eine automatische Zeitschrittweitensteuerung, sodass starke Gradienten während der transienten Lösung erfasst werden können. Hiermit lässt sich eine mögliche Divergenz der Lösung infolge zu großer Zeitschrittweiten minimieren.

Die nachfolgende Abhandlung konzentriert sich auf die qualitative Beschreibung der relevanten numerischen Methoden, die das erstellte Modellgleichungssystem in eine lösbare diskrete Form überführen lassen. Dazu zählt neben der örtlichen und zeitlichen Diskretisierungsmethodik auch die topologische Zerlegung des gesamten Berechnungssystems in diskrete Gitterelemente anhand einer Generierung eines konvergenten Rechengitters. Im letzten Teil dieses Kapitels erfolgt am Beispiel des Mehrkammermodells die Qualitätsanalyse für diese Rechengitter und gleichzeitig eine Verifizierung der numerischen Lösung anhand der charakteristischen Durchbruchskurve im Adsorber.

5.7.1 Diskretisierungsmethodik

Als numerisches Diskretisierungsverfahren wird hinsichtlich der Ortsdiskretisierung die Finite-Elemente-Methode (FEM) verwendet. Diese Methode gilt, bedingt durch deren Variationsformulierung [291, 292], gerade für komplexe Geometrien und stark gekoppelte multiphysikalische Modelle als sehr robust. Ein Grund hierfür ist, dass in Folge der Transformation des PDGS in eine integrale (schwache) Form als Ergebnis der Variationsformulierung keine Differenzialoperatoren zweiter Ordnung mehr vorliegen, sondern nur noch einfache Ableitungen diskretisiert werden müssen. Im Gegensatz zu der vergleichsweise einfach zu programmierenden Finite-Differenzen-Methode (FDM) erfordert die FEM kein reguläres Rechengitter. Damit lassen sich komplizierte Geometrien aus unterschiedlichsten Gitterelementen (bzgl. ihrer Größe und Form) zusammensetzen, womit eine lokale Gitterverfeinerung an numerisch kritischen Stellen möglich ist [293]. Eine Alternative zu der FEM stellt die Finite-Volumen-Methode (FVM) dar, die gegenüber der FEM nicht in differenzieller Form, sondern über eine integrale Herleitung eines Kontinuums aufgestellt wird. Damit sind diskrete Erhaltungseigenschaften auf den einzelnen Gitterelementen gewährleistet. Ein Nachteil der FVM ist die Konstruktion höherer Diskretisierungsordnungen, die in der FEM einfacher zu realisieren sind. Für einen detaillierten Vergleich der einzelnen Varianten wird an der Stelle auf [292–294] verwiesen.

¹ Engl.: computer aided engineering (deut. Computergestützte Entwicklung)

² Engl.: parallel sparse direct solver

Die nachstehende Erläuterung der Modelldiskretisierung für die numerische Lösung des Adsorber-Modellgleichungssystems bezieht sich auf die theoretischen Grundlagen der FEM-Modellierung in Anlehnung an die dazugehörige Fachliteratur [293, 295–297]. Die Überführung des PDGS in ein numerisch lösbares Gleichungssystem lässt sich demnach mit folgenden elementaren Schritten realisieren:

1. Im ersten Schritt ist das PDGS in Bezug auf die Ortdiskretisierung durch Anwendung der FEM auf Basis der Variationsformulierung von der klassischen (starken) in eine schwache Form zu bringen. Dazu wird jede PDG mit der darin enthaltenen exakten Lösungsvariable $\psi(\mathbf{x}, t)$ mit einer frei wählbaren Testfunktion $\omega^T(\mathbf{x})$ [J, kg, m, s] multipliziert.
2. Darauf aufbauend erfolgt die Zerlegung des Lösungsraumes. Dabei wird das zusammenhängende Rechenggebiet Ω in eine Vielzahl diskreter Gitterelemente (*Lagrange*-Elemente) \mathbb{E}_i mit $\Omega = \cup_{i=1}^{N_E} \mathbb{E}_i$ in Form einer Ortdiskretisierungslänge \varkappa [m] zerlegt. Dies kann z. B. durch lineare Dreieckselemente (\mathbb{P}_1 -Element) oder bilineare Viereckselemente (\mathbb{Q}_1 -Element) realisiert werden. Diese bestehen aus sog. Knoten (Ecken) und Kanten, wobei sich zwei Elemente nicht überlappen dürfen ($\mathbb{E}_i \cap \mathbb{E}_j = \emptyset$ für $i \neq j$).
3. Anschließend werden die exakten Lösungsvariablen durch diskrete Ansatzfunktionen $\psi_\varkappa(\mathbf{x})$ und die Testfunktion durch eine dazugehörige diskrete Form mit $\omega_\varkappa^T(\mathbf{x})$ approximiert, die auf jedem Knotenpunkt der einzelnen *Lagrange*-Elemente zu bestimmen sind.
4. Innerhalb der einzelnen *Lagrange*-Elemente werden die Lösungsmengen der Ansatz- und Testfunktionen durch sog. Basisfunktionen $\vartheta_i(\mathbf{x})$ [J, kg, m, s] angenähert. Für Dreieckselemente werden hierzu lineare und für Viereckselemente bilineare Polynome gewählt. Diese stellen eine Interpolationsfunktion im entsprechenden Elementenraum $\overline{\Omega}$ dar und sind von dessen natürlichen Koordinaten $\overline{\mathbf{x}}$ abhängig. Letztere werden wiederum über eine Koordinatentransformation in die globalen Koordinaten \mathbf{x} mit $\overline{\Omega}(\overline{\mathbf{x}}) \rightarrow \Omega(\mathbf{x})$ abgebildet.
5. Durch Substitution der exakten Lösungsvariablen und Testfunktionen mit approximierten Ansatz- und Testfunktionen, bestehend aus einer Linearkombination stückweise linearer Polynome, kann das PDGS numerisch pro Iterationsschritt in ein LGS reduziert werden. Dazu wird die Möglichkeit genutzt, die Testfunktionen frei wählen zu dürfen und entsprechend der *Galerkin*-Methode mit der stückweisen Basisfunktion ($\omega_\varkappa^T(\mathbf{x}) \equiv \vartheta_i(\mathbf{x})$) gleichzusetzen [293].
6. Für die Lösung des transienten Problems ist es relevant, bzgl. der Zeitdifferentiation des Akkumulationsterms ($\partial\psi(\mathbf{x}, t)/\partial t$) ein geeignetes Diskretisierungsverfahren durchzuführen. Hierzu wird das Mehrschrittverfahren in Form eines impliziten Rückwärts-Differenzierungsverfahren zweiter Ordnung (BDF2³) [298] ausgewählt.

Die Anwendung des erläuterten Diskretisierungsverfahrens und der Vorstellung der hierzu relevanten Schritte kann repräsentativ am Beispiel des *Poisson*-Problems demonstriert werden. Dieses lässt sich mathematisch in starker Form eines PDGS definieren:

$$\begin{cases} \nabla \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x})) = -f_q(\mathbf{x}), & \forall \mathbf{x} \in \Omega \\ \psi(\mathbf{x}) = g_{Di}(\mathbf{x}), & \forall \mathbf{x} \in \Gamma_{Di} \\ \mathbf{n} \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x})) = g_{Ne}(\mathbf{x}). & \forall \mathbf{x} \in \Gamma_{Ne} \end{cases} \quad (5.268)$$

³ Engl.: backward differentiation formula 2

Das hier gezeigte *Poisson*-Problem beschreibt eine stationäre Diffusionsgleichung, die einen Quellterm f_q [J, kg, m, s] beinhaltet und über *Dirichlet*- sowie *Neumann*-Randbedingungen eindeutig beschrieben werden kann. Hinsichtlich der Überführung dieser Diffusionsgleichung in eine schwache Form wird im nächsten Schritt die gesamte Gl. (5.268) mit der Testfunktion $\omega^T(\mathbf{x})$ multipliziert und gleichzeitig partiell integriert:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} [\nabla \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x}))] \omega^T(\mathbf{x}) dV &= - \int_{\Omega} [f_q(\mathbf{x}) \omega^T(\mathbf{x})] dV \\ - \int_{\Omega} [\nabla \omega^T(\mathbf{x}) \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x}))] dV + \int_{\Omega} [\nabla \cdot (\omega^T(\mathbf{x}) \nabla \psi(\mathbf{x}))] dV &= - \int_{\Omega} [f_q(\mathbf{x}) \omega^T(\mathbf{x})] dV \end{aligned} \quad (5.269)$$

Ferner lässt sich das zweite Volumenintegral auf der linken Seite der oberen Beziehung durch Anwendung des *Gauß'schen* Integralsatzes in Oberflächenintegrale an den entsprechenden Rändern Γ_{Di} und Γ_{Ne} aufteilen:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} [\nabla \cdot (\omega^T(\mathbf{x}) \nabla \psi(\mathbf{x}))] dV &= \int_{\partial\Omega} [\omega^T(\mathbf{x}) \mathbf{n} \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x}))] dA \\ &= \underbrace{\int_{\Gamma_{Di}} [\omega^T(\mathbf{x}) \mathbf{n} \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x}))] dA}_{=0, \text{ da } g_{Di}(\mathbf{x}) \equiv \omega^T(\mathbf{x}) \equiv 0 \text{ ist}} + \int_{\Gamma_{Ne}} \left[\omega^T(\mathbf{x}) \underbrace{\mathbf{n} \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x}))}_{=g_{Ne}(\mathbf{x})} \right] dA \\ &= \int_{\Gamma_{Ne}} [\omega^T(\mathbf{x}) g_{Ne}(\mathbf{x})] dA \end{aligned} \quad (5.270)$$

Der Gradient im *Dirichlet*-Randintegral ist nicht bekannt. Dieses Integral lässt sich an der Stelle jedoch durch den mathematischen Ansatz einer homogenen *Dirichlet*-Randbedingung mit der Bedingung $g_{Di}(\mathbf{x}) \equiv \omega^T(\mathbf{x}) \equiv 0$ eliminieren [293]. Nach Einsetzen der Gl. (5.270) in Gl. (5.269) folgt daraus die schwache Form der PDG des *Poisson*-Problems mit

$$\boxed{\int_{\Omega} [\nabla \omega^T(\mathbf{x}) \cdot (\nabla \psi(\mathbf{x}))] dV = \int_{\Gamma_{Ne}} [\omega^T(\mathbf{x}) g_{Ne}(\mathbf{x})] dA + \int_{\Omega} [f_q(\mathbf{x}) \omega^T(\mathbf{x})] dV}. \quad (5.271)$$

Als nächstes wird der Lösungsraum durch eine Gittergenerierung in einzelne *Lagrange*-Gitterelemente zerlegt, auf die im Nachgang die approximierten Ansatz- und Testfunktion angewendet werden. Die FEM erlaubt dabei die Verwendung unterschiedlicher Topologien für die einzelnen Elemente. In Abb. 5.22 sind hierzu die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Formen eines linearen Dreieckselementes und eines bilinearen Viereckselementes im zweidimensionalen Raum dargestellt.

Beide Elementtypen eines linearen Dreieckes und des bilinearen Viereckes weisen für die gleiche Ortsdiskretisierungslänge die identische Anzahl an Knotenpunkten N_{KN} auf. Jeder Knotenpunkt stellt im mathematischen Sinn einen Berechnungspunkt dar, an dem eine Lösungsvariable ausgewertet wird. Die Anzahl an Freiheitsgraden (DOF⁴) berechnet sich aus dem Produkt der Knotenanzahl N_{KN} mit der Anzahl an Lösungsvariablen N_{LV} nach

$$\boxed{N_{DOF} = N_{KN} N_{LV}}. \quad (5.272)$$

⁴ Engl: degrees of freedom

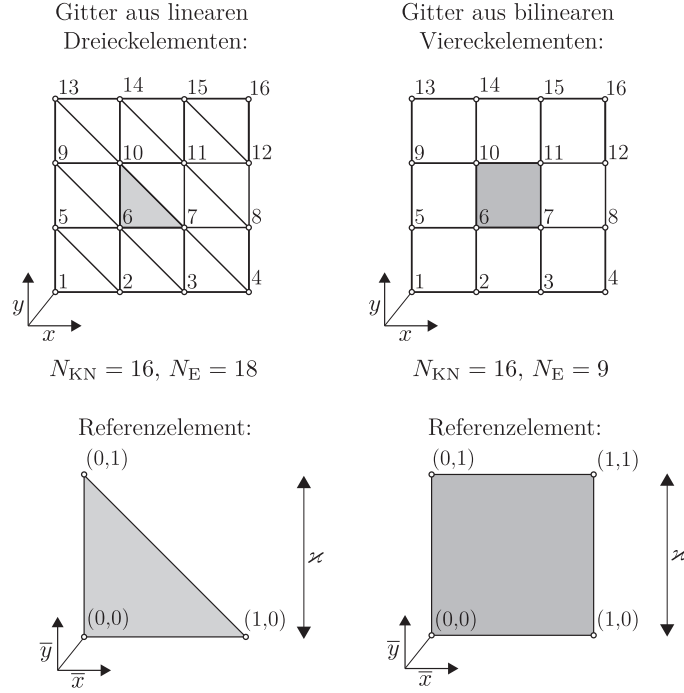


Abbildung 5.22: *Lagrange*-Elemente für die Zerlegung des 2D-Berechnungsgebietes in Form eines linearen Dreiecks als \mathbb{P}_1 -Element (links) und eines bilinearen Vierecks als \mathbb{Q}_1 -Element (rechts) im globalen Koordinatensystem \mathbf{x} . Darunter sind jeweils die dazugehörigen Referenzelemente in natürlichen Koordinaten $\bar{\mathbf{x}}$ dargestellt. Dabei entspricht \varkappa dem Elementdurchmesser bzw. der maximalen Ortsdiskretisierungslänge.

In Bezug auf den Lösungsraum des Adsorberfestbettes werden bspw. sieben Lösungsvariablen $(y_i, \bar{X}_i, T, p, u_r, u_z, p)$ ausgewertet. Bei gleicher Ortsdiskretisierungslänge sind dazu mit Vierecken gegenüber Dreiecken nur die Hälfte an Gitterelementen N_E notwendig. Dies ist ein Vorteil der Viereckselemente, da hierbei pro iterativen Zeitschritt ein geringerer numerischer Rechenaufwand zur Generierung des Lösungsraumes bei identischer Ortsdiskretisierungslänge erforderlich ist. Ferner kann auf Grund des zusätzlichen Knotens eine Basisfunktion mit höherer Approximationsfähigkeit verwendet werden. Damit lassen sich bestimmte Superkonvergenzeffekte erreichen. Auf der anderen Seite lassen sich mit Dreieckselementen flexiblere Benetzungen durchführen, die gerade für komplizierte Geometrien mit vielen spitzen Winkeln entscheidend sind.

Mit der Elementenzerlegung können die diskreten Ansatzfunktionen $\psi_\varkappa(\mathbf{x})$ sowie Testfunktionen ω_\varkappa^T angesetzt werden, die eine exakte Lösungsvariable bzw. Testfunktion approximieren. Diese Ansatz- und Testfunktionen bilden sich als Summe einer Linearkombination der knotenbezogenen Basisfunktionen $\vartheta_i(\mathbf{x})$ aus

$$\psi(\mathbf{x}) \approx \psi_\varkappa(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_{KN}} \chi_i \vartheta_i(\mathbf{x}) \quad \text{und} \quad \omega^T(\mathbf{x}) \approx \omega_\varkappa^T(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_{KN}} \chi_i^T \vartheta_i(\mathbf{x}). \quad (5.273)$$

Dabei stellen in der obigen Beziehung die Parameter χ_i und χ_i^T unbekannte Lösungsvariablen der diskreten Lösung dar. Die Basisfunktionen werden in natürlichen Elementkoordinaten abgebildet (demnach pro Element) und erfüllen die Bedingung, dass diese nur am eigenen Knoten i den Wert

Eins und ansonsten den Wert Null annehmen:

$$\vartheta_i(\bar{\mathbf{x}}) \rightarrow \vartheta_i(\bar{\mathbf{x}}) = \delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad \text{bei } i, j = [1, \dots, N_{\text{KN}}] \quad (5.274)$$

In Summe müssen alle Basisfunktionen eines Elementes den Wert Eins ergeben [295]. Die Umwandlung dieser Funktionen zurück in das globale Koordinatensystem erfolgt anschließend durch eine Koordinatentransformation des Referenzraumes in den Gesamttraum nach $\bar{\Omega}(\bar{\mathbf{x}}) \rightarrow \Omega(\mathbf{x})$. Für die diskreten Ansatz- bzw. Testfunktion ergeben sich daraus bei Dreiecken lineare *Lagrange*-Polynome ersten Grades (\mathbb{P}_1) mit den unbekannten Koeffizienten $[\chi_1, \dots, \chi_4]$ bzw. $[\chi_1^T, \dots, \chi_4^T]$ zu

$$\psi(\bar{\mathbf{x}}) = \chi_1 + \chi_2 \bar{x} + \chi_3 \bar{y} \quad \text{bzw.} \quad \omega^T(\bar{\mathbf{x}}) = \chi_1^T + \chi_2^T \bar{x} + \chi_3^T \bar{y} \quad (5.275)$$

und analog dazu bei Vierecken bilineare *Lagrange*-Polynome (\mathbb{Q}_1) mit jeweils

$$\psi(\bar{\mathbf{x}}) = \chi_1 + \chi_2 \bar{x} + \chi_3 \bar{y} + \chi_4 \bar{x} \bar{y} \quad \text{bzw.} \quad \omega^T(\bar{\mathbf{x}}) = \chi_1^T + \chi_2^T \bar{x} + \chi_3^T \bar{y} + \chi_4^T \bar{x} \bar{y}. \quad (5.276)$$

Durch Substitution der Ansatz- und Testfunktionen in der schwachen Form der PDG aus Gl. (5.271) folgt anhand der jeweiligen Approximation aus Gl. (5.273) die Beziehung

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_{\text{KN}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{KN}}} \chi_i^T \chi_j \int_{\Omega} [\nabla \vartheta_i(\mathbf{x}) \cdot (\nabla \vartheta_j(\mathbf{x}))] dV &= \sum_{i=1}^{N_{\text{KN}}} \chi_i^T \int_{\Gamma_{\text{Ne}}} [\vartheta_i(\mathbf{x}) g_{\text{Ne}}(\mathbf{x})] dA \\ &+ \sum_{i=1}^{N_{\text{KN}}} \chi_i^T \int_{\Omega} [f_q(\mathbf{x}) \vartheta_i(\mathbf{x})] dV. \end{aligned} \quad (5.277)$$

Die Anwendung der *Galerkin*-Methode erlaubt es, die gesamte Testfunktion mit der knotenspezifischen Basisfunktion nach $\omega_{\mathbf{x}}^T(\mathbf{x}) = \sum \chi_i^T \vartheta_i(\mathbf{x}) \equiv \vartheta_i$ gleichzusetzen. In dem Fall wird die Summe aller Koeffizienten zu Eins. Damit lässt sich schließlich aus Gl. (5.277) nach mehreren mathematischen Umformungen ein LGS der Form $\hat{\mathbf{A}}\boldsymbol{\chi} = \mathbf{b}$ ableiten:

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{KN}}} \chi_j \underbrace{\int_{\Omega} [\nabla \vartheta_i(\mathbf{x}) \cdot (\nabla \vartheta_j(\mathbf{x}))] dV}_{\hat{\mathbf{A}}_{i,j}} &= \underbrace{\int_{\Gamma_{\text{Ne}}} [\vartheta_i(\mathbf{x}) g_{\text{Ne}}(\mathbf{x})] dA + \int_{\Omega} [f_q(\mathbf{x}) \vartheta_i(\mathbf{x})] dV}_{\mathbf{b}_i} \\ \sum_{j \neq i}^{N_{\text{KN}}} \hat{\mathbf{A}}_{i,j} \chi_j &= \mathbf{b}_i \\ \hat{\mathbf{A}}\boldsymbol{\chi} &= \mathbf{b}. \end{aligned} \quad (5.278)$$

Für einfache Modelle, wie der hier gezeigten *Poisson*-Gleichung, kann allein durch Lösen des LGS aus Gl. (5.278) die gesuchte Lösungsvariable $\psi(\mathbf{x}, t)$ im gesamten Lösungsgebiet Ω numerisch berechnet werden. Da in dieser Arbeit stets nichtlineare PDGS vorliegen, muss die Berechnung im Ort iterativ durchgeführt werden, sodass pro Iterationsschritt ein LGS zu lösen ist. Wie eingangs erläutert wird hierzu ein automatisch gedämpftes *Newton*-Verfahren herangezogen. Des Weiteren ist abschließend noch eine Zeitdiskretisierung des transienten Modellgleichungssystems vorzunehmen. Dazu wird in jeder PDG der transiente Akkumulationsterm gemäß einem BDF2-Verfahren,

das einem impliziten Mehrschrittverfahren zweiter Ordnung entspricht [298], mit

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial t} \right]^{(n+1)} := \frac{3\psi^n - 4\psi^{n-1} + \psi^{n-2}}{2\Delta t^n} \quad (5.279)$$

diskretisiert. Der Parameter n bezeichnet dabei den aktuellen Zeitschritt bzw. die Ordnung des *Newton*-Iterationsschrittes. Für jeden Zeitschritt n wird die Lösungsvariable ψ^n berechnet und mit $n+1$ eine neue Lösung ermittelt. Die Zeitschrittweite ist hierbei mit $\Delta t = t^n - t^{n-1}$ definiert. Dabei ist für alle Berechnungen ein Dämpfungsfaktor von $1 \cdot 10^{-4}$ angesetzt. Als absolute Toleranz für die Einhaltung der zeitlichen Konvergenz wird zudem ein Wert von $1 \cdot 10^{-4}$ verwendet.

5.7.2 Topologie und Qualitätsanalyse des Rechengitters

Für das 2D-rotationssymmetrische Ein- und Mehrkammermodell des Adsorbers werden zur Gittergenerierung teilweise strukturierte (reguläre) Vierecksgitter und unstrukturierte (irreguläre) Dreiecksgitter verwendet. Das reguläre Vierecksgitter wird innerhalb der PCM-Kammer aufgebaut, alle restlichen Gebiete des Adsorbers sind mit einem unstrukturierten Dreiecksgitter benetzt. Als Mechanismus für die Gittergenerierung des irregulären Dreiecksgitters wird eine automatische *Delaunay*-Triangulation gewählt. Mit dieser Methode lassen sich besonders gleichmäßige Dreieckselemente bilden, wodurch eine robuste Interpolation innerhalb der Elemente und somit eine höhere Rechengenauigkeit (im Vergleich zu unregelmäßigen Dreiecksgittern) möglich ist. Die Konstruktion des Gitters erfolgt dabei unter dem *Delaunay*-Kriterium (auch Umkreiskriterium genannt) [299]. Dies besagt, dass keine Knotenpunkte benachbarter Dreieckselemente innerhalb des Umkreises des zu generierenden Elementes liegen dürfen. Dieser Umkreis wird über einen Kreis, der alle Knotenpunkte des entsprechenden Dreieckselementes schneidet, gebildet [300]. Eine optimale Dreiecksform ist in dem Fall ein gleichseitiges Dreieck, jedoch lässt sich diese Form auf Grund der komplexen Modellgeometrie und der örtlichen Diskretisierungslänge nur bedingt realisieren. Hinsichtlich eines Viereckselementes stellt die Quadratgeometrie mit gleichen Kantenlängen ein Optimum dar. Daraus lässt sich pro 2D-Element eine Gitterqualitätszahl G_i^Q [–] ableiten, die als Flächenverhältnis eine Abweichung des zu betrachtenden Elementes zum Idealelement mit gleichen Kantenlängen wiedergibt:

$$G_i^Q \equiv \frac{A_{E,i}}{A_{E,i}^{\text{opt}}} \quad (5.280)$$

Die Gittergenerierung wird für das Ein- und Mehrkammermodell in gleicher Weise und mit identischer maximalen Ortsdiskretisierungslänge \varkappa durchgeführt. Die komplexere Geometrie stellt hierbei das Mehrkammermodell dar, das nach Entfernen der PCM-Kammer und des äußeren Festbettes grundsätzlich dem Einkammermodell entspricht. Infolgedessen reicht es aus die Gitteranalyse exemplarisch am Beispiel der Mehrkammergeometrie des Adsorbers durchzuführen. Die dazugehörige Gittertopologie ist in Abb. 5.23 gezeigt. Darin ist die Größenverteilung in Form der maximalen Kantenlänge der einzelnen Gitterelemente farblich visualisiert.

Für die unterschiedlichen Bilanzräume im Adsorbermodell (Fluidkammern, Feststoffwände, PCM-Kammer und Festbetten) werden bzgl. der Ortsdiskretisierungslänge \varkappa bestimmte Faktoren eingeführt, die in den einzelnen Bereichen eine Vergrößerung oder Verkleinerung der maximalen Ortsdiskretisierung bewirken. Die Modellphysik ist innerhalb der PCM-Kammer, bedingt durch die Phasenumwandlung des Latentwärmespeichers, vergleichsweise stark nichtlinear. Demzufolge wird

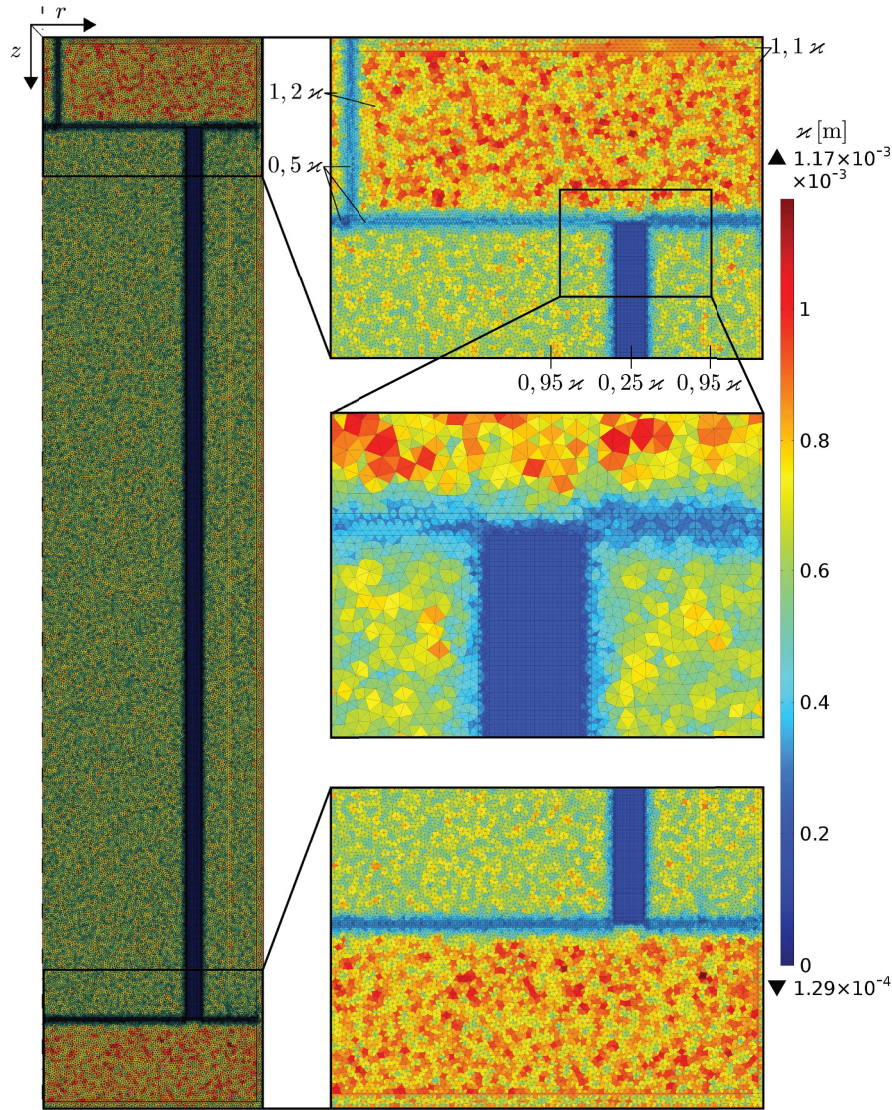


Abbildung 5.23: Gittertopologie des 2D-rotationssymmetrischen Mehrkammermodells als Teilsymmetrie. Farblich hervorgehoben ist hierbei die Verteilung der Diskretisierungslängen Δ [m] der einzelnen Gitterelemente. In der PCM-Kammer liegt ein reguläres \mathbb{Q}_1 -Rechteckgitter und im restlichen Gebiet ein irreguläres \mathbb{P}_1 -Dreiecksgitter vor. Die Vorfaktoren für Δ [m] geben dabei, ausgehend von der angesetzten maximalen Ortsdiskretisierungslänge von $\Delta = 8 \cdot 10^{-4}$, die Vergrößerung bzw. Verkleinerung im jeweiligen Bilanzraum an.

in diesem Bereich und den dazu angrenzenden Gebieten die Diskretisierung mit einem Faktor von 0,25 um ein Vierfaches verfeinert. Da in den homogenen Fluidkammern keine Umwandlungs- oder Austauschprozesse stattfinden und rein isotrope Transportmechanismen auftreten, lassen sich diese Bereiche mit dem Faktor 1,2 etwas gröber diskretisieren. Auf ähnliche Weise wie für die PCM-Kammer und die Fluidkammern sind auch die restlichen Gebiete des Rechengitters angepasst – vgl. Abb. 5.23.

Die numerische Genauigkeit der FEM hängt maßgeblich von dem gewählten Rechengitter ab. Formal wird von einem feinen Rechengitter gesprochen, sofern dieses mit einer geringen Ortsdiskretisierungslänge ($\Delta \ll$) erstellt ist und ein hohes Maß an Gitterelementen ($N_E \gg$) aufweist. Dies gilt in umgekehrter Weise für eine grobe Diskretisierung. Je feiner das Rechengitter ist, desto höher ist die Lösungsgenauigkeit der FEM-Diskretisierung. Eine beliebige Verfeinerung des geo-

metrischen Modells wird allerdings durch die dabei ansteigende numerische Rechenzeit limitiert, die proportional zu den Freiheitsgraden des Gesamtmodells (vgl. Gl. (5.272)) ist. Demnach liegt ein optimales Rechengitter vor, sofern ein ausreichendes Gleichgewicht zwischen der Gittergröße und der numerischen Rechenzeit bzw. der Anzahl an Freiheitsgraden gefunden ist. In Bezug auf das Adsorbermodell wird hierzu eine Gitterkonvergenzstudie durchgeführt, die im Ergebnis ein optimiertes Rechengitter aufweist. Die Gitteranalyse erfolgt für verschiedene Diskretisierungslängen zwischen $[5 \cdot 10^{-4}, \dots, 1 \cdot 10^{-2}]$ m. Diese spiegeln eine ausreichende Bandbreite zwischen einer sehr feinen und sehr groben Ortsdiskretisierung wider. In Abb. 5.24(a) ist dazu eine Auswertung der Gitterelementenanzahl sowie die dazugehörige Anzahl an Freiheitsgraden für eine Berechnung mit und ohne PCM dargestellt. Ferner sind in Teilabbildung 5.24(b) die Qualitätszahlen in Form eines Minimal- und Durchschnittswertes gezeigt. Diese richten sich nach der Topologie der Elemente und ergeben sich gemäß der Definition aus Gl. (5.280).

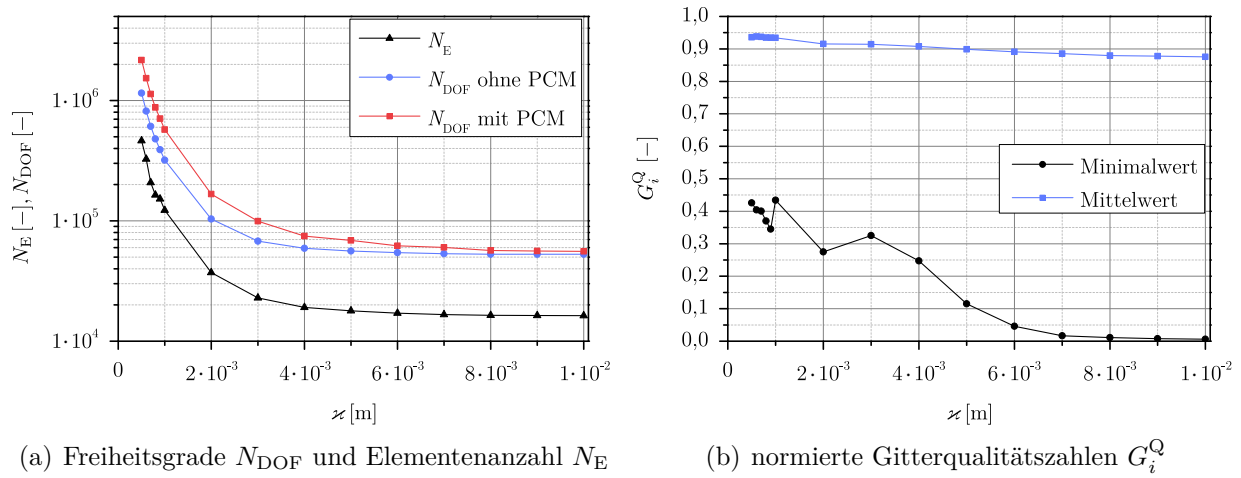


Abbildung 5.24: Analyse verschiedener Gittergrößen für das Mehrkammermodell. Gezeigt sind charakteristische Gitterbewertungsgrößen für verschiedene örtliche Diskretisierungslängen κ [m] zwischen $[5 \cdot 10^{-4}, \dots, 1 \cdot 10^{-2}]$ m.

Für die Berechnung ohne PCM wird im Adsorbermodell anstatt der PCM-Kammer eine klassische Feststoffwand (aus Polyamid) mit reiner Wärmeleitung modelliert. Diese Simulationsvariante ist essentiell als Referenzlösung für die Bewertung der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM. Der Unterschied zwischen beiden Berechnungen liegt in der Anzahl an Lösungsvariablen. In der Variante mit PCM fallen diese, auf Grund der darin zusätzlich zu lösenden Impulsbilanz, höher aus und entsprechend gemäß Gl. (5.272) gleichzeitig der Anzahl an Freiheitsgraden. Dieses Verhalten lässt sich anhand von Abb. 5.24(a) deutlich erkennen. Da die PCM-Kammer für ein grobes Gitter wesentlich weniger Elemente aufweist als das restliche Gebiet, ist dementsprechend der Unterschied an N_{DOF} für gröbere Diskretisierungen ab ca. $\kappa = 8 \cdot 10^{-3}$ m nur noch gering. Ab einer Ortsdiskretisierungslänge von $\kappa = 2 \cdot 10^{-3}$ m beginnt die Anzahl an Gitterelementen und der Freiheitsgrade exponentiell anzusteigen. Damit erhöhen sich ebenfalls die Rechengenauigkeit sowie die numerische Rechenzeit. Ein Vergleich der Gitterqualität in Abb. 5.24(b) zeigt, dass diese im Mittelwert stets hohe Werte annimmt und nur geringfügig ansteigt. Auf der anderen Seite weist die minimale Gitterqualität deutlich höhere Differenzen zwischen unterschiedlichen Diskretisierungsgraden auf. Die minimale Gitterqualität gilt infolge ihres charakteristischeren Verlaufs gegenüber dem Qualitätsmittelwert als Bewertungsmaß in der Gitteroptimierung. Obwohl die Anzahl der Gitterelemente stets zunimmt, sinkt für $\kappa = 2 \cdot 10^{-3}$ m der Minimalwert und steigt anschließend mit $\kappa = 1 \cdot 10^{-3}$ m

höher an als für eine Verfeinerung mit $\varkappa = 9 \cdot 10^{-4}$ m. Dieses Phänomen kann darauf zurückgeführt werden, dass trotz einer Gitterverfeinerung innerhalb einer komplexen Geometrie ungünstige Dreieckswinkel (sehr spitz oder sehr stumpf) auftreten, die lokal zu einer Minderung der Gitterqualität führen. In welchem Maß diese von der Triangulation des Gitters abhängt, kann anhand von Abb. 5.25 für bestimmte Gittergrößen am Beispiel des oberen Adsorberbereiches zwischen den Fluidkammern, der PCM-Kammer sowie den Festbetten gezeigt werden.

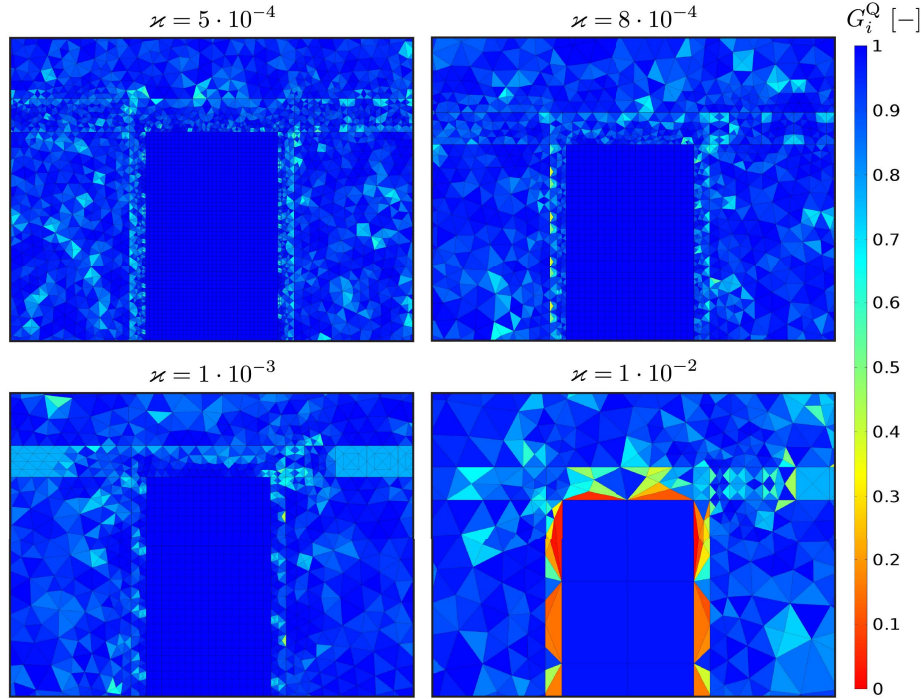


Abbildung 5.25: Gitterqualitätszahl G_i^Q [-] für ausgewählte örtliche Diskretisierungslängen \varkappa [m] im oberen Adsorberbereich zwischen beiden Fluidkammern, der PCM-Kammer sowie den Festbetten des Mehrkammermodells.

Zwischen dem feinsten Gitter mit $\varkappa = 5 \cdot 10^{-4}$ m und dem etwas gröberen mit $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m sind die Unterschiede in der Gitterqualität sehr gering. Dies bestätigt der Verlauf von GQ_i aus Abb. 5.24(b). Beide Fälle zeigen darin nur einen geringfügigen Unterschied und liegen jeweils im Minimum über einem Wert von 0,4. Mit zunehmender Vergrößerung der Elemente nimmt auch die Gitterqualität stärker ab. Das zeigen die Gitteranalysen für $\varkappa = 1 \cdot 10^{-3}$ m und besonders signifikant für $\varkappa = 1 \cdot 10^{-2}$ m. Gerade in Gebieten mit geringer geometrischer Ausdehnung wie den Lochblechen (mit einer Dicke von 1 mm) oder den sehr dünnen Feststoffwänden der PCM-Kammer (mit einer Dicke von 0,5 mm) macht sich die schlechte Gitterqualität bemerkbar. Hier führt die hohe Ortsdiskretisierungslänge zu sehr unregelmäßigen Dreieckselementen mit zu stumpfen und zu spitzen Winkeln.

Hinsichtlich der Auswahl einer geeigneten Gittergröße werden im weiteren Schritt Simulationsergebnisse des transienten Mehrkammermodells für verschiedene Gittergrößen miteinander verglichen. Simuliert wird das Prüfzenario der VK als Teil des SHED-Tests, indem am Motor-/Tankstutzen des Adsorbers ein konstanter Massenstrom von 100 g h^{-1} eines Modellkraftstoffdampfgemisches mit je 50 % n-Butan und Stickstoff zugeführt wird. Der detaillierte Prüfablauf ist hierzu aus

Tab. 5.4 zu entnehmen und die dazugehörigen Randbedingungen wiederum aus Tab. 5.9. Bewertet werden Abweichung der einzelnen Simulationsfälle in der charakteristischen Durchbruchskurve (vgl. Kap. 3.4.5) gegenüber den Berechnungsergebnissen der feinsten Diskretisierung mit $\varkappa = 5 \cdot 10^{-4}$ m. Für diese lässt sich näherungsweise von einer konstanten Gitterkonvergenz ausgehen. Simuliert wird der Referenzfall ohne Phasenwechsel im PCM, da hierbei das reguläre Rechtecksgitter der PCM-Kammer bereits qualitativ hochwertig ist und nur einen geringen Einfluss auf die Gitterkonvergenz im Gesamtadsorber besitzt – vgl. Abb. 5.25. In Abb. 5.26 sind die Simulationsergebnisse für unterschiedliche maximale Ortsdiskretisierungslängen zwischen $[5 \cdot 10^{-4}, \dots, 1 \cdot 10^{-2}]$ m in Form der Durchbruchkurven nach dem ersten Festbett aufgeführt.

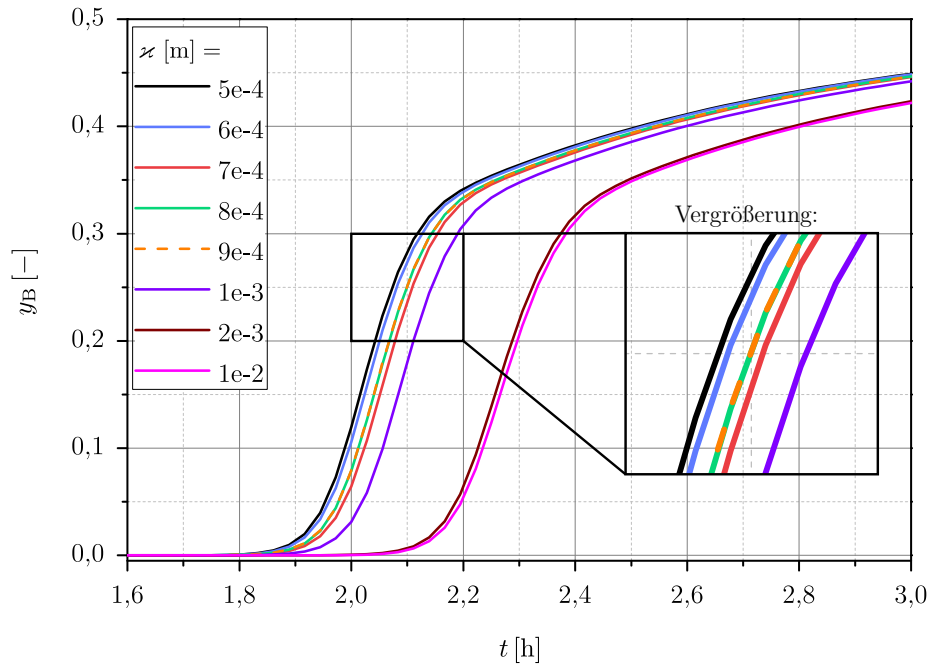


Abbildung 5.26: Durchbruchkurven nach der ersten Sorptionskammer des Mehrkammermodells als Funktion der Zeit t [h] für verschiedene maximale Ortsdiskretisierungslängen \varkappa [m] zwischen $[5 \cdot 10^{-4}, \dots, 1 \cdot 10^{-2}]$ m.

Für grobe Gitter bei $\varkappa > 1 \cdot 10^{-3}$ m sind die Abweichungen gegenüber dem Referenzfall mit $\varkappa^{\text{ref}} = 5 \cdot 10^{-4}$ m signifikant hoch. Erst mit einer Gittergröße von $\varkappa \leq 9 \cdot 10^{-4}$ m sind diese verhältnismäßig gering. Ferner zeigt die Auswertung ein untypisches Verhalten: trotz einer geringeren Ortsdiskretisierungslänge von $\varkappa = 7 \cdot 10^{-4}$ m sind die Unterschiede leicht höher im Vergleich zu der Berechnung mit $\varkappa = 9 \cdot 10^{-4}$ m. Dies lässt sich allerdings mit einer hierbei ungünstigen Gittertopologie infolge der automatischen *Delaunay*-Triangulation erklären. Zudem liegen die Durchbruchkurven der Berechnungsvarianten mit $\varkappa = 9 \cdot 10^{-4}$ m und $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m nahezu aufeinander. Trotz eines feineren Gitters bleibt die Lösung dabei näherungsweise konstant. An der Stelle könnte auf eine Gitterkonvergenz geschlossen werden, jedoch zeigt sich, dass die Lösung bei feineren Gittergrößen wie mit $\varkappa = 6 \cdot 10^{-4}$ m noch ein wenig verändert wird. Andererseits ist die Abweichung zwischen der Durchbruchskurve mit $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m im Vergleich zur Referenzlösung sehr gering.

Hinsichtlich einer statistischen Bewertung der Gitterkonvergenzstudie sind zusätzlich die quadratischen Abweichung der einzelnen Durchbruchkurven bzgl. der Referenzlösung bei $\varkappa^{\text{ref}} = 5 \cdot 10^{-4}$ m

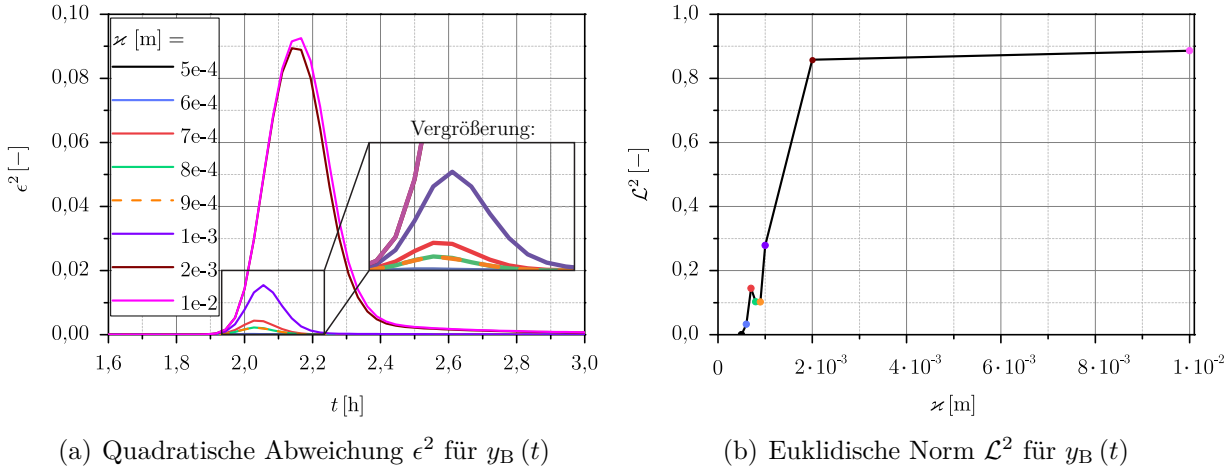
mit

$$\epsilon^2(t) = \left| y_B(t) - y_B^{\text{ref}}(t) \right|^2 \quad (5.281)$$

sowie mit der dazugehörigen euklidischen Norm bzw. \mathcal{L}^2 -Norm nach

$$\| y_B(t) - y_B^{\text{ref}}(t) \|_{\mathcal{L}^2(\Omega)} = \left(\int_{\Omega} \epsilon^2(t) \, d\mathbf{x} \right)^{1/2} = \left(\int_{\Omega} \left| y_B(t) - y_B^{\text{ref}}(t) \right|^2 \, d\mathbf{x} \right)^{1/2} \quad (5.282)$$

auszuwerten. Die entsprechenden Ergebnisse sind für die quadratische Abweichung in Teilabbildung 5.27(a) und für die \mathcal{L}^2 -Norm in Abb. 5.27(b) gezeigt.



(a) Quadratische Abweichung ϵ^2 für $y_B(t)$

(b) Euklidische Norm \mathcal{L}^2 für $y_B(t)$

Abbildung 5.27: Gezeigt sind statistische Bewertungsgrößen für verschiedene maximale Ortsdiskretisierungslängen κ [m] zwischen $[6 \cdot 10^{-4}, \dots, 1 \cdot 10^{-2}]$ m in Bezug auf den n-Butan-Massenanteil y_B [-] als Durchbruchskurve am Ende der ersten Sorptionskammer im Mehrkammermodell. Als Referenz dient die Berechnung mit $\kappa^{\text{ref}} = 5 \cdot 10^{-4}$ m.

Der Verlauf von ϵ^2 in Abb. 5.27(a) ähnelt im Bereich des Durchbruchs zwischen $t = 1,9 - 3,0$ h einer Glockenkurve. Im Anfangsbereich sind nahezu keine Abweichungen bzgl. der Referenzlösung ersichtlich. Erst nach ca. $t = 1,9$ h nehmen die Differenzen sichtlich zu, bevor diese nach Erreichen eines Maximalwertes wieder gleichmäßig abfallen. Begründen lässt sich ein solches Verhalten am Vergleich der Durchbruchskurven aus Abb. 5.26. Hierbei steigt der n-Butan-Massenanteil erst an, sofern die Beladungsfront das Ende des inneren Festbettes erreicht. Dieser Anstieg ist bedingt durch die Sorptionskinetik sehr steil, wodurch in relativ kurzer Zeit eine deutliche Zunahme von y_B stattfindet. Infolgedessen ergeben sich bei bereits geringen Unterschieden in der Rechengenauigkeit und den hier vorliegenden starken Gradienten zunehmende quadratische Abweichungen. Dabei sinken in der Regel mit abnehmender Gittergröße die Abweichungen bzgl. der Referenzlösung. Eine Ausnahme in der Variation der Gittergröße bildet der bereits erläuterte Fall mit $\kappa = 7 \cdot 10^{-4}$ m, der auf eine ungünstige Gitterkonstellation hinweist. Dies bestätigt ebenso die Auswertung der \mathcal{L}^2 -Norm aus Abb. 5.27(b). Im Idealfall sinkt diese stetig mit abnehmender Ortsdiskretisierung. Dies gilt grundsätzlich nur für reguläre Gitter wie z. B. dem strukturierten Rechteckgitter der PCM-Kammer und nicht für die hier verwendete *Delaunay*-Triangulation im Gebiet außerhalb der PCM-Kammer. Dennoch sind alle Abweichungen, mit Ausnahme für das grobe Gitter mit $\kappa = 1 \cdot 10^{-3}$ m, verhältnismäßig gering.

In Summe lässt sich feststellen, dass für Gitter mit $\kappa = 5 \cdot 10^{-4}$ m und $\kappa = 6 \cdot 10^{-4}$ m die Lösungsabweichungen sehr niedrig ausfallen und somit bereits eine Ortsdiskretisierung von $\kappa = 6 \cdot 10^{-4}$ m

eine sehr hohe Rechengenauigkeit bietet. Auf der anderen Seite ist hierbei die Differenz in der Anzahl an Freiheitsgraden signifikant höher – vgl. Abb. 5.24(a). In Zahlen ausgedrückt entstehen im Referenzfall $N_{\text{DOF}} = 1.151.092$ und im Vergleich dazu bei $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m lediglich $N_{\text{DOF}} = 479.169$. Dies entspricht einer Änderung von 58,37 %. Ferner sind die Abweichungen mit $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m weiterhin ausreichend gering und sehr ähnlich zum Fall mit $\varkappa = 9 \cdot 10^{-4}$ m. Die Gittergenerierung bei $\varkappa = 7 \cdot 10^{-4}$ m zeigt hingegen wesentliche Differenzen, die auf Grund der schlechteren Gitterqualität, trotz einer höheren Anzahl an Freiheitsgraden, größer ausfallen als mit $\varkappa = 9 \cdot 10^{-4}$ m. Zusammengefasst lässt sich für das zu betrachtende Mehrkammermodell des Adsorbers als Ergebnis der durchgeführten Gitteranalyse eine Gittergenerierung mit einer örtlichen Diskretisierungslänge von $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m ableiten. Diese Gittergröße stellt ein günstiges Verhältnis aus genügend hoher Rechengenauigkeit sowie Anzahl an Freiheitsgraden bzw. numerischer Rechenzeit dar. Auf Grund dessen wird für alle Simulationen in dieser Arbeit eine maximale Ortsdiskretisierungslänge von $\varkappa = 8 \cdot 10^{-4}$ m angesetzt.

Mit Abschluss dieses Kapitels steht ein vollständiges und numerisch verifiziertes effektives Kraftstoffdampfmanagementmodell zur Verfügung, das über spezifische Randbedingungen die zu untersuchenden Betriebsbedingungen anwendungsrelevanter Prüfscenarien für PKW-Adsorber abbildet. Dabei wird die detaillierte und multiphysikalische Kopplung der thermodynamischen Kraftstoffverdampfung im Tank, die durch definierte Rahmenbedingungen je nach Prüfscenario verschieden ausfällt, mit der durch Latentwärmespeicher thermisch optimierten Sorption des Modellkraftstoffdampfes im 2D-rotationssymmetrischen Adsorber realisiert.

6

Modellvalidierung mit Experimenten

Die Grundlage für eine qualitative und quantitative Bewertung des in Kap. 5 vorgestellten effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells bildet die Modellvalidierung mit experimentellen Versuchen. Erst die Sicherstellung einer Übertragbarkeit der modellierten Sorptionsprozesse auf das reale Bauteilverhalten von Adsorbern technischen Maßstabes legitimiert die Verwendung dieses mathematischen Simulationsmodells. Eine zufriedenstellende Modellvalidierung erlaubt es darauf aufbauend Auswertungen definierter Simulationsstudien durchzuführen, die realitätsnahe Aussagen über das Kraftstoffdampfmanagement in PKW-Adsorbern ermöglichen. Die nachfolgende Validierung konzentriert sich primär auf die komplexe Sorptioncharakteristik im Adsorber. Eine experimentelle Untersuchung des im Vergleich einfacheren Phasenwechsels im PCM ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. An der Stelle wird auf eine positive Modellverifikation des hergeleiteten PCM-Modells aus vorangegangenen Studien [226] referenziert. In Bezug auf die experimentelle Bewertung des Sorptionsverhaltens wird ein speziell hierzu konzipierter Adsorberprototyp eingesetzt, mit dem in einer dazugehörigen Versuchsanlage die geforderten Validierungsexperimente vorgenommen werden. Nachstehend erfolgt zunächst die Beschreibung des Versuchsaufbaus, bevor im Anschluss daran eine Auswertung repräsentativer Versuchsreihen stattfindet. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einer Modellvalidierung des Adsorbermodells.

6.1 Versuchsaufbau

Für die Modellvalidierung wird ein Adsorberprototyp eingesetzt, der im Aufbau und Funktion dem Einkammersystem des Adsorbermodells aus Kap. 5.1.1 entspricht. Dieser ist darüber hinaus mit zahlreichen Messstellen als Validierungsbasis ausgestattet. Der genaue Aufbau des Adsorberprototyps ist in Abb. 6.1 in Form eines Vergleichs mit dem dazugehörigen Einkammermodell und den entsprechenden Validierungsmesspunkten dargestellt.

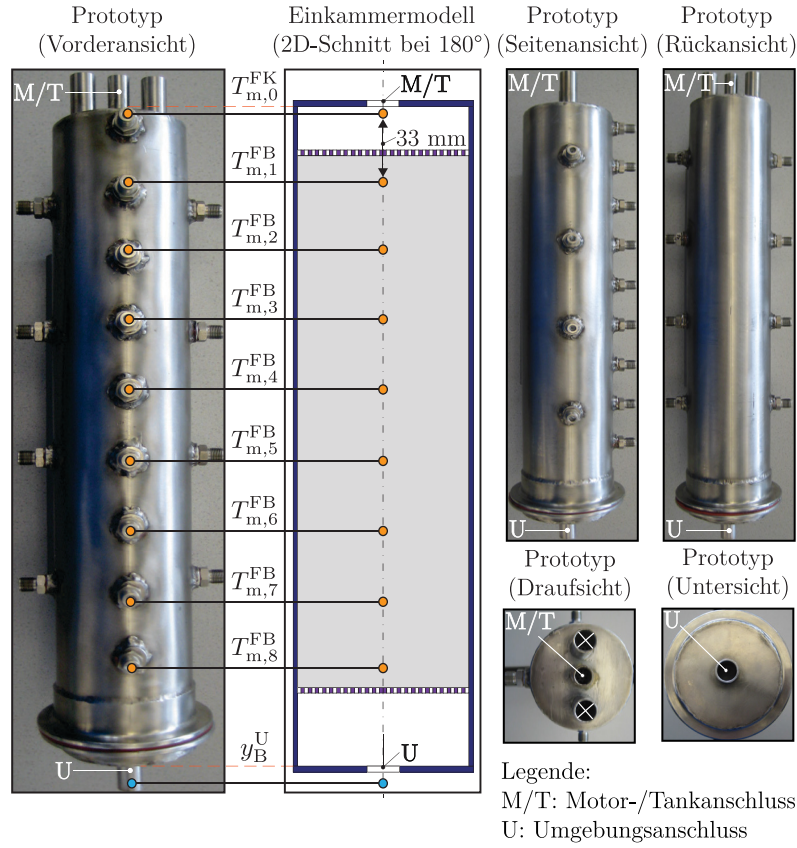


Abbildung 6.1: Lichtbilder des Adsorberprototyps im Vergleich zum Einkammermodell mit Hervorhebung der Validierungsmesspunkte zur Modellvalidierung.

Im Adsorberprototyp sind an der Kopf-Stirnfläche drei Anschlüsse vorhanden, wobei hinsichtlich der Modellvalidierung des rotationssymmetrischen Einkammermodells allein der mittlere Motor-/Tankanschluss relevant ist. An diesem wird ein Dreizegeventil angeschlossen, das in zwei Positionen gebracht werden kann und somit entweder als Tank- oder Motoranschluss fungiert. Der Prototypenwerkstoff besteht aus einem korrosions- und temperaturbeständigen Edelstahl vom Typ V2A, der naturgemäß eine gute Schweißbarkeit und Formbarkeit bietet. Gerade die vorteilhafte Schweißfähigkeit ist für den vorliegenden Anwendungsfall entscheidend. Diese erlaubt es die Anschlüsse zum Motor, Tank und der Umgebung an den Stirnflächen des Adsorbers sowie die Thermoelementstutzen zur Temperaturmessung am Adsorbermantel anzubringen. Als Thermoelemente werden besonders stabile Widerstandsthermometer des Typs K mit einem Durchmesser von einem Millimeter der Firma Rössler Messtechnik [301] eingesetzt. Diese sind für den zu untersuchenden Temperaturbereich von -20 bis 120 °C sehr gut geeignet. Es werden neun Thermoelemente $[T_{m,1}, \dots, T_{m,9}]$ in einem regelmäßigen Abstand von 33 mm entlang der axialen Adsorberlänge in radialer Mitte ($r = 0$) angebracht. Hierbei befindet sich nur die erste Messstelle $T_{m,1}$ in der Fluidkammer. Die restlichen Thermofühler sind innerhalb des Festbettes positioniert. Die Messstelle $T_{m,9}$ ist kurz vor Ende des Festbettes gesetzt, sodass rechtzeitig ein Durchbruch an n-Butan am Umgebungsanschluss des Adsorbers identifiziert werden kann. Ferner ermöglicht der Prototypenaufbau durch weitere Thermoelementstutzen an den Rändern, die mit einer Tiefe von einem Millimeter in das Festbett eingebracht sind, eine Erschließung von Temperaturgradienten innerhalb der Schüttung. Am Umgebungsanschluss wird für die Messung des n-Butan-Massenanteils y_B^{aus} bzw. der Durchbruchskurve ein HC-Sensor der Firma Delphi Corporation vom Typ HSG4 installiert.

Die Sorptionsversuche werden in allen Fällen unter konstanten Zulaufbedingungen durchgeführt und richten sich nach den in Kap. 5.1.2 spezifizierten Prüfscenarien. Dabei entsprechen die Umgebungsbedingungen den Zulaufbedingungen mit $T_{\infty} = T^{\text{ein}} = 23,5^{\circ}\text{C}$ und $p_{\infty} = p^{\text{ein}} = 1,013\text{ bar}$. Hierbei finden die Ad- und Desorptionsprozesse jeweils bei konstanten, jedoch unterschiedlichen, Randbedingungen statt. Der zur Realisierung der experimentellen Untersuchungen erforderliche Versuchsstand ist in Abb. 6.2 in Form einer verfahrenstechnischen Skizze schematisch dargestellt und wird nachfolgend erläutert.

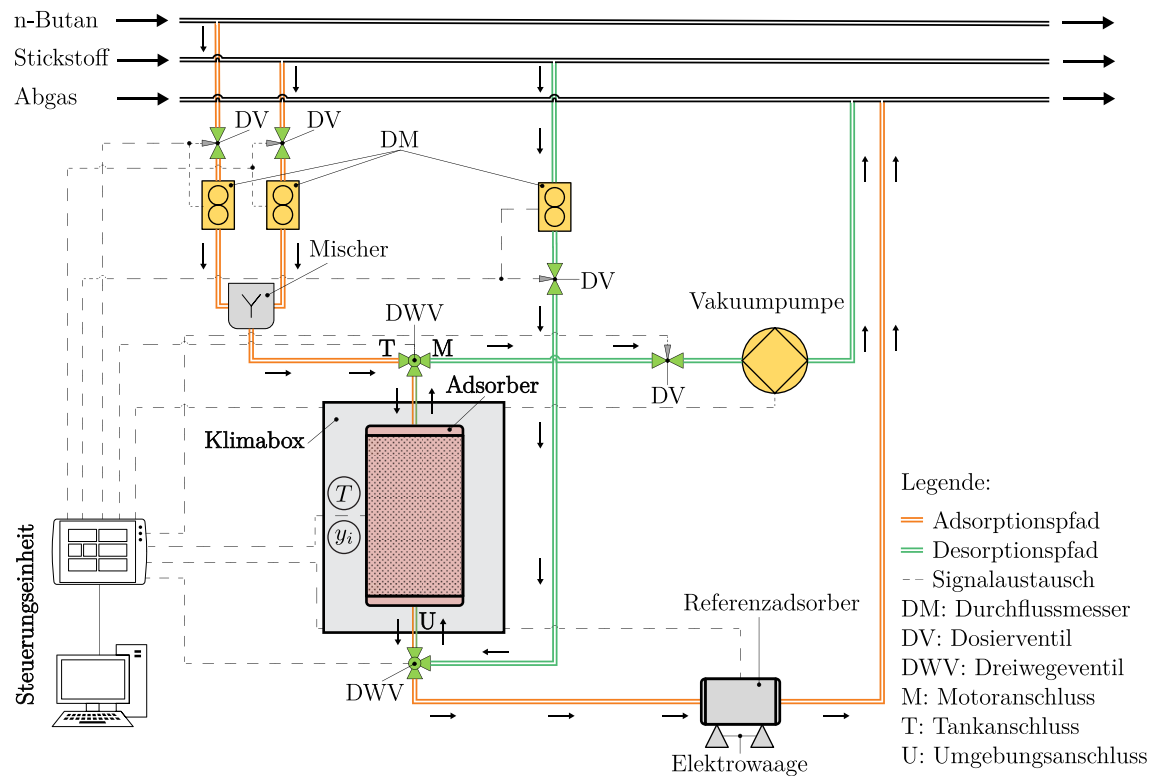


Abbildung 6.2: Verfahrenstechnische Skizze der Versuchsanlage zur Validierung der Sorptionsprozesse des Adsorbermodells.

Der hier gezeigte Versuchsstand wird in zwei Teilsysteme unterteilt: a) den Adsorberprototyp, der sich in einer klimatisierten adiabaten Kammer (Klimabox) befindet und mit Messsensoren für die Temperatur- sowie Konzentrationsmessung ausgestattet ist und b) eine Versorgungsstation, die alle restlichen Bauteile, Peripherien und die Steuerungseinheit zusammenfasst. Die Klimabox gewährleistet definierte Umgebungsbedingungen und ermöglicht zugleich ein Temperieren des Adsorbers auf das geforderte Temperaturniveau. Die Verknüpfung sowie Ansteuerung der einzelnen Versorgungseinheiten wird durch eine zur Verfügung stehende Versorgungsstation der Firma m+p international Mess- und Rechnertechnik GmbH mit der Bezeichnung ACON system [302] realisiert. Die Bereitstellung des Modellkraftstoffdampfgemisches wie auch des Regenerationsgases erfolgt dabei durch zwei stationäre Versorgungsleitungen, durch diese mit einem Überdruck von bis zu 3 bar das jeweilige Gas entnommen werden kann. Teil der Anlage ist neben dem eigentlichen Adsorber ein weiterer Referenzadsorber, der unmittelbar mit einer feinauflösenden Elektrowaage (Sartorius LC 6201) gekoppelt ist. Mit Hilfe dieser Konfiguration lässt sich während des gesamten Versuchs die Gewichtsänderung des Referenzadsorbers über eine damit verbundene Steuerungseinheit erfassen und folglich ein möglicher Durchbruch identifizieren.

Zu Beginn der Adsorptionsphase werden die zwei Dreiwegeventile am Adsorber über die Steuerungseinheit so eingestellt, dass der Tankstutzen und der Umgebungsanschluss geöffnet sind. Zwischen den Versorgungsleitungen und dem Mischer, der beide Gaskomponenten zu einem Modellkraftstoffdampf zusammenführt, befinden sich pro Leitung ein Dosierventil (Nadelventil) sowie ein Durchflussmessgerät. Beide Einheiten sind elektronisch miteinander gekoppelt und werden über die Steuerungseinheit geregelt. Hierdurch kann die gewünschte Durchflussrate und Konzentration des Modellkraftstoffes dosiert sowie der Druck auf das erforderliche Umgebungsniveau abgesenkt werden. Der Gasstrom wird anschließend über den Tankanschluss in den Adsorber geführt, indem die eigentliche Beladung von n-Butan im Festbett mit der zuvor eingestellten Beladungsdauer stattfindet. Nach einem Durchbruch des Modellkraftstoffes am Umgebungsanschluss des Adsorbers strömt das Gemisch in den Referenzadsorber, der einen eindeutigen Durchbruch registriert. Das restliche Abgas lässt sich anschließend über die Abgasleitung aus der Versuchsanlage abführen. Während des Umschaltens auf die Desorptionsphase werden am Adsorber über die entsprechenden Dreiwegeventile zum einen der Motoranschluss aktiviert und zum anderen der Umgebungsanschluss für die Stickstoff-Versorgungsleitung geöffnet. Von dort aus beginnt die Regeneration des Adsorbers. Dabei erfolgt die Ansaugung an frischem Stickstoff über eine Vakuumpumpe (Martonair M58102/30). Diese befindet sich hinter dem Motoranschluss und stellt die Regenerationsleitung eines realen Fahrzeugs nach (vgl. Kap. 3.2.1). Die Betriebsweise der Vakuumpumpe lässt sich über die Steuerungseinheit regeln, die Informationen über aktuelle Durchflussraten aus den Durchflussmessern und den dazugehörigen Dosierventilen zwischen dem Adsorber und der Stickstoffleitung verarbeitet. Auf diese Weise kann der gewünschte Spülvolumenstrom eingestellt werden. Das während der Desorption im Adsorber freiwerdende Gemisch aus n-Butan und Stickstoff wird über den Motoranschluss in Richtung der Abgasleitung abgezogen. Der Regenerationsprozess ist beendet, sofern die im System zuvor vorgegebene Spüldauer abgelaufen ist.

6.2 Validierungsexperimente

Für die Modellvalidierung werden Sorptionszyklen herangezogen, die sich in aus einer ersten Adsorptionsphase auf frischem Adsorbens (AD1), einer anschließenden Desorptionsphase (DE1) sowie einer weiteren Beladungsphase mit bereits vorbeladenem Adsorbens (AD2) zusammensetzen. Der dazugehörige Prüfablauf ist bereits in Kap. 5.1.2 im Detail beschrieben und dort zu entnehmen. Die ausgewählten Validierungsversuche sind ein Resultat aus unterschiedlichsten Vorversuchen und geben in Summe durch die Auswertung der Temperaturprofile im Festbett sowie der Konzentrationsmessung am Adsorberausgang einen umfassenden Einblick in die reale Sorptionscharakteristik des Adsorbers. In den Validierungsversuchen wird für die Adsorptionsphasen jeweils ein Gesamtmassenstrom von $\dot{M}_B^{V,\text{ein}} = 58 \text{ g h}^{-1}$ mit einem Molanteil von je 50 % n-Butan und Stickstoff eingestellt, der mit einer konstanten Zulufttemperatur am Motor-/Tankanschluss von $T^{\text{ein}} = 23,5 \text{ °C}$ dem Adsorber zugeführt wird. Jede Beladungsphase dauert zwei Stunden. Dieser Prüfablauf richtet sich nach der gesetzlichen Adsorbertypisierung in PKW-Adsorbern [6, 7, 144] und ist in Tab. 5.3 zusammengefasst. Mit Kenntnis der Durchbruchzeit t_{DB} und dem konstanten Massenstrom des Adsorptivs $\dot{M}_B^{V,\text{ein}}$ kann auf einfache Weise auf die AKZ des Adsorbers geschlossen werden:

$$\text{AKZ} = M_B(t_{\text{DB}}) = \underbrace{\dot{M}_B^{V,\text{ein}}}_{\dot{M}^{V,\text{ein}} y_B^{\text{ein}}} t_{\text{DB}} = \dot{M}^{V,\text{ein}} y_B^{\text{ein}} t_{\text{DB}} \quad (6.1)$$

Die AKZ entspricht der aufgenommenen Menge des Adsorptivs im Festbett beim Durchbruch mit $M_B(t_{DB})$. Dabei ist die Durchbruchzeit als Zeit definiert, für die im Austritt des Adsorbers (am Umgebungsanschluss) der Massenanteil an n-Butan die Hälfte des Eingangswertes am Motor-/Tankanschluss erreicht und folglich $y_B^U = y_B^{MT}/2$ gilt. Nach einem Durchbruch im Adsorber ist es erforderlich, diesen wieder zu regenerieren. Die dazu vorliegenden Desorptionsbedingungen basieren auf einer Messauswertung mehrerer realer Fahrzyklen eines PKW am Rollenprüfstand. Daraus lassen sich im globalen Mittel zwei relevante Spülzenarien unterscheiden: eine Regeneration bei niedrigem Spülvolumenstrom mit $\dot{V}_{DE}^{V, \text{ein}} = 5,631 \text{ min}^{-1}$ und eine bei hohem Spülvolumenstrom von $\dot{V}_{DE}^{V, \text{ein}} = 22,71 \text{ min}^{-1}$. Beide Regenerationsphasen werden jeweils mit reinem Stickstoff ($y_N^{\text{ein}} = 1$) sowie einer konstanten Zulauf- und Umgebungstemperatur von $T^{\text{ein}} = T_\infty = 23,5^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die dazugehörigen detaillierten Prüfkonditionen sind analog zu den der Beladungsphasen aus Tab. 5.3 zu entnehmen. Die einzelnen Volumenströme sind so ausgewählt, dass die Adsorbensschüttung mit je 900 Bettvolumen (BV) Stickstoff gespült wird. Dies bedeutet, dass für die einzelnen Testfälle ein identisches Regenerationsvolumen an Stickstoff zur Verfügung steht und dementsprechend bei unterschiedlichen Spülraten die Desorptionszeiten verschieden sind. Formal lässt sich die Desorptionszeit mit folgender Beziehung bestimmen:

$$t_{DE} = \frac{V^{\text{FB}} f_{\text{BV}}}{\dot{V}_{DE}^{V, \text{ein}}} \quad (6.2)$$

Demnach ergibt sich mit einem Festbettvolumen des Einkammermodells von $V^{\text{FB}} = 0,750681$ und der Anzahl an Bettvolumen von $f_{\text{BV}} = 900$ für den Fall mit niedriger Spülrate bei $5,631 \text{ min}^{-1}$ eine Regenerationsdauer von ca. 120 min und im Fall hoher Spülrate mit $22,71 \text{ min}^{-1}$ eine Desorptionszeit von ca. $29,76 \approx 30 \text{ min}$. Nach jeder Messreihe findet eine vollständige Regeneration des Adsorbers statt. Dabei wird die Klimabox mit dem sich darin befindenden Adsorber auf 110°C temperiert. Währenddessen erfolgt gleichzeitig eine starke Spülung des Adsorbers mit einem hohen Stickstoff-Volumenstrom von $22,71 \text{ min}^{-1}$ bei 5500 Bettvolumen. Die hierbei hoch angesetzten Betriebstemperaturen und Spülzeiten gewährleisten eine ausreichend starke Regeneration des Festbettes und gleichzeitig eine Desorption von eventuell adsorbierten Wassermolekülen auf Grund der Umgebungsrestfeuchte. Diese Prozedur gewährleistet konstante Anfangsbedingungen für jede Versuchsstudie und demnach einen eindeutigen Referenzzustand.

In Bezug auf die Versuchsbewertung werden statistische Fehleranalysen durchgeführt, die einen Rückschluss auf die Güte der durchgeführten Experimente geben. Dabei stellt die Durchbruchkurve ein entscheidendes Charakteristikum hinsichtlich des Sorptionsverhaltens im Adsorber dar – siehe dazu Kap. 3.4.5. Infolgedessen konzentriert sich die Fehlerstatistik primär auf die zeitabhängige Durchbruchkurve. Dazu sind zunächst die quadratischen Abweichungen der einzelnen Messwerte $y_{B,k}^U(t)$ zum Mittelwert $\bar{y}_B^U(t)$ aller Versuche k zu ermitteln, die sich pro Experiment mit

$$\epsilon_k^2(t) = \left| y_{B,k}^U(t) - \bar{y}_B^U(t) \right|^2 \quad (6.3)$$

berechnen lassen. Neben der quadratischen Abweichung ist auch das Maß der Streuung der Messwerte zu dem dazugehörigen Mittelwert von Bedeutung. Dies wird über die Varianz nach

$$\epsilon^{\text{VA}}(t) = \frac{1}{N_{\text{Ex}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{Ex}}} \epsilon_k^2(t) \quad (6.4)$$

beschrieben. Darin bezeichnet der Parameter N_{Ex} die Gesamtanzahl der zu betrachtenden Experi-

mente. Die Wurzel aus der Varianz gibt hingegen die Standardabweichung der Messreihen zu deren Mittelwert wieder und ist mit folgender Beziehung definiert:

$$\epsilon^{\text{SW}}(t) = \sqrt{\epsilon^{\text{VA}}(t)} \quad (6.5)$$

Die statistische Versuchsbewertung wird für die entsprechenden Sorptionszyklen bei niedrigen und hohen Spülraten durchgeführt. Zuvor erfolgt eine Erläuterung des grundlegenden experimentellen Sorptionsverhaltens anhand einer ersten Adsorption auf frischem Adsorbens (AD1) sowie der anschließenden Regeneration bei niedrigen Spülraten (DE1). Beide Testabschnitte stellen einen elementaren Bestandteil der Modellvalidierung dar und bilden gleichzeitig die Basis für die anschließende Versuchsanalyse der gesamten Sorptionszyklen (AD1+DE1+AD2).

6.2.1 Adsorption auf frischem Adsorbens

Zu Beginn der ersten Adsorptionsphase liegen homogene Anfangsbedingungen vor und es sind näherungsweise keine Beladungs-, Temperatur- und Fluidkonzentrationsgradienten im Adsorber vorhanden. Hierfür wird der Adsorber im Vorfeld unter den Betriebsbedingungen $T_{\infty} = 110^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}_{\text{DE}}^{\text{V, ein}} = 22,71 \text{ min}^{-1}$ und $f_{\text{BV}} = 5500$ vollständig regeneriert sowie über mehrere Stunden bis zur homogenen Umgebungstemperatur von $23,5^{\circ}\text{C}$ äquilibriert. Anschließend erfolgt der Adsorptionsprozess AD1 auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.3) mit $\dot{M}_{\text{B}}^{\text{V, ein}} = 58 \text{ g h}^{-1}$, $y_{\text{B}}^{\text{ein}} = 0,674$ und $T^{\text{ein}} = T_{\infty} = 23,5^{\circ}\text{C}$. Die Ergebnisse des Adsorptionsversuches sind in Abb. 6.3 in Form des transienten Verlaufs der einzelnen Messparameter gezeigt.

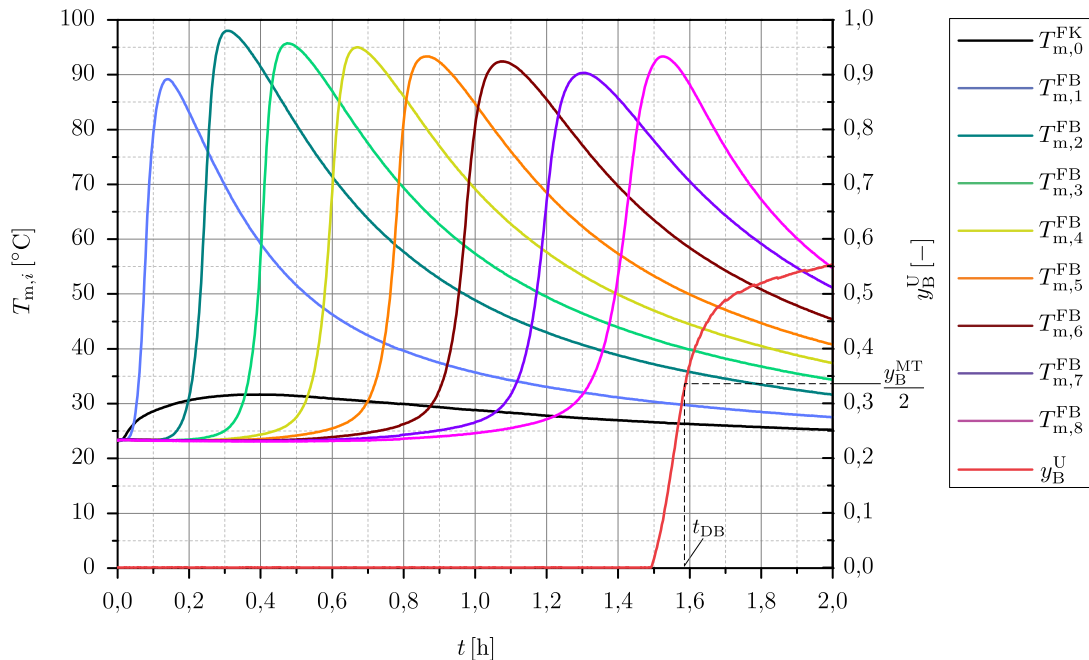


Abbildung 6.3: Gemessene Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und gemessener n-Butan-Massenanteil y_{B}^{U} [–] am Adsorborausgang für die erste Adsorptionsphase AD1 auf frischem Adsorbens als Funktion der Zeit t [h] – vgl. Tab. 5.3.

Hierbei zeigt die erste Temperaturmessstelle innerhalb der oberen Fluidkammer $T_{m,0}^{\text{FK}}$ zunächst einen Temperaturanstieg auf ca. 32 °C und danach eine langsame Abkühlung auf die Umgebungstemperatur. Dieses Profil wird durch den konduktiven und konvektiven Wärmetransport zwischen dem angrenzenden, sich aufheizenden Festbett und den vergleichsweise kalten Adsorberwänden hervorgerufen. Mit der fortschreitenden exothermen Adsorption wandert die Beladungsfront bzw. MTZ immer weiter in Richtung des Adsorberausgangs. Dabei kühlen die anfangs aufgeheizten Festbettbereiche überwiegend durch die Wärmeleitung an den Adsorbermantel mit anschließender konvektiver Wärmeabfuhr an die Umgebung ab. Diese Festbettabkühlung findet sekundär auch durch axiale Wärmeleitung sowie eine strömungsbedingte Konvektion innerhalb des Festbettes statt. Anhand der Temperaturmessungen entlang der Symmetrieachse des Festbettes mit $[T_{m,1}^{\text{FB}}, \dots, T_{m,8}^{\text{FB}}]$ ist die Beladungsfront deutlich zu erkennen. Sukzessive wandert die MTZ bis zum Adsorberausgang, an dem es folglich zu einem Durchbruch an n-Butan kommt. Mit Hilfe des Temperaturprofils lässt sich somit auf den örtlichen Adsorptionsprozess schließen. Steigt die Temperatur an, so findet an der entsprechenden Position gerade eine Adsorption statt. Nach Erreichen des Temperaturmaximums gilt der lokale exotherme Adsorptionsprozess als abgeschlossen, danach wird keine weitere Wärme mehr freigesetzt und der Festbettbereich kühlt durch Wärmeabfuhr an die umgebenden Bereiche ab. Dabei treten hohe Temperaturpeaks im Festbett auf. Die höchste Temperatur liegt am dritten Thermoelement des Festbettes bei etwa $T_{m,3}^{\text{FB}} = 98\text{ °C}$ vor und der geringste Temperaturpeak findet sich am ersten Messfühler bei ca. $T_{m,1}^{\text{FB}} = 89\text{ °C}$.

Mit fortlaufender Zeit nehmen die Abstände zwischen den einzelnen Temperaturanstiegen trotz geometrisch identischer Abstände zu. Dieses Verhalten lässt sich auf die zunehmende Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ zurückführen, die mit voranschreitender Aufheizung des hinteren Festbettes durch größtenteils axiale Wärmeleitung bewirkt wird. Diese Adsorbensaufwärmung führt zu einer ungünstigen Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes, sodass mit steigender Temperatur eine Minderung der Adsorptionsfähigkeit eintritt. Ein solches Verhalten spiegelt sich in den insgesamt (über das ganze Festbett gesehen) abnehmenden Temperaturpeaks wider. Ausnahmen hierzu zeigen lediglich das erste und letzte Thermoelement in der Schüttungsmitte. Der Grund für das geringe Temperaturmaximum von $T_{m,1}^{\text{FB}}$ liegt darin, dass (anders als an den restlichen Positionen) an der Stelle das Thermoelement mit weniger Adsorbens umschlossen ist, wodurch ebenfalls weniger Adsorptionswärme frei wird. Gleichzeitig liegt diese Messstelle in der Nähe der oberen Fluidkammer, die deutlich kälter ist und demnach die Wärme stärker aus der Schüttung abtransportiert. Der Wiederanstieg der Temperatur am letzten Thermoelement $T_{m,8}^{\text{FB}}$ wird hervorgerufen, da sich in diesem Bereich (kurz vor Ende des Festbettes) ein Wärmestau ausbildet. Hierbei liegt, bedingt durch den erhöhten Wärmeübertragungswiderstand an die untere Fluidkammer, eine Limitierung der konvektiven Wärmeübertragung vor. Infolgedessen ist in diesem Gebiet die Wärmeabfuhr langsamer als die Aufwärmung durch die exotherme Adsorption.

Unmittelbar mit dem Temperaturmaximum des letzten Thermoelementes beginnt das n-Butan aus dem Adsorber auszutreten. Dieser Durchbruch wird über die Durchbruchkurve $y_B^{\text{U}}(t)$ am Umgebungsanschluss des Adsorberausgangs eindeutig identifiziert. Erst nach einer Beladungsdauer von ca. 1,5 h nimmt der Adsorptivmassenanteil schlagartig zu, bevor der dazugehörige Gradient wieder abflacht und gegen den Wert im Adsorberzulauf am Motor-/Tankanschluss von $y_B^{\text{MT}} = 0,674$ anstrebt (entspricht einem Molanteil von 50 %). Per Definition ist die Durchbruchzeit erst erreicht, sofern mit $y_B^{\text{U}} = y_B^{\text{MT}}/2$ der n-Butan-Massenanteil im Adsorberausgang die Hälfte des Eingangswertes erreicht. Im vorliegenden Fall tritt dies bei $t_{\text{DB}} = 1,59\text{ h}$ auf. Gemäß Gl. (6.1) wird dabei eine AKZ von 62,16 g erzielt. Erst mit Erreichen der maximalen chemischen Beladungskapazität des

Adsorbens (unter den gegebenen Betriebsbedingungen) liegt am Ein- und Ausgang des Adsorbers die gleiche Konzentration an Adsorptiv vor ($y_B^{MT} = y_B^U$) und damit ein Sorptionsgleichgewicht im Festbett. Der nicht-ideale s-förmige Verlauf der Durchbruchkurve resultiert aus einem relevanten Anteil an dispersiven Effekten im Festbett und durch hohe Stofftransportwiderstände zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase, die zu einer Verzerrung der MTZ führen – siehe dazu Kap. 3.5.3.

6.2.2 Desorption mit niedriger Spülrate

Nachdem ein Durchbruch an n-Butan im Adsorber in der Beladungsphase AD1 registriert ist, erfolgt direkt im Anschluss die Desorptionsphase DE1 für die Wiederherstellung eines gewissen Anteils der Aufnahmekapazität. Anders als die vergleichsweise langsamere Adsorption verläuft die Desorption typischerweise bei deutlich höheren Strömungsgeschwindigkeiten ab. Zudem findet auf Grund des unmittelbar durchgesetzten Inertgases entlang des Adsorbers an jeder durchströmten Grenzfläche zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase der Desorptionsprozess umgehend statt. Bezogen auf den Realbetrieb im PKW wird in diesem Zustand infolge eines Unterdrucks am Motoranschluss des Adsorbers über den Umgebungsstutzen Inertgas angesaugt, das den beladenen Kraftstoff wieder in die Dampfphase überführt und mit der Strömung abträgt. Ein wichtiger Lastfall ist dabei die Regeneration bei niedrigen Spülraten und damit ein langsamer Desorptionsprozess. Hinsichtlich der Modellvalidierung wird hierzu die Desorption DE1 mit $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ betrachtet (vgl. Tab. 5.3), die sich mit $f_{BV} = 5500$ über exakt zwei Stunden erstreckt. Die Zulufttemperatur am Umgebungsanschluss ist an der Stelle konstant und entspricht der Umgebungstemperatur mit $T^{ein} = T_{\infty} = 23,5^\circ\text{C}$. Die experimentellen Ergebnisse der ersten Desorptionsphase, als Testabschnitt direkt nach der zuvor abgeschlossenen Beladung AD1 auf frischem Adsorbens (vgl. Kap. 6.2.1), sind anhand der dazugehörigen Messstellenauswertung in Abb. 6.4 gezeigt.

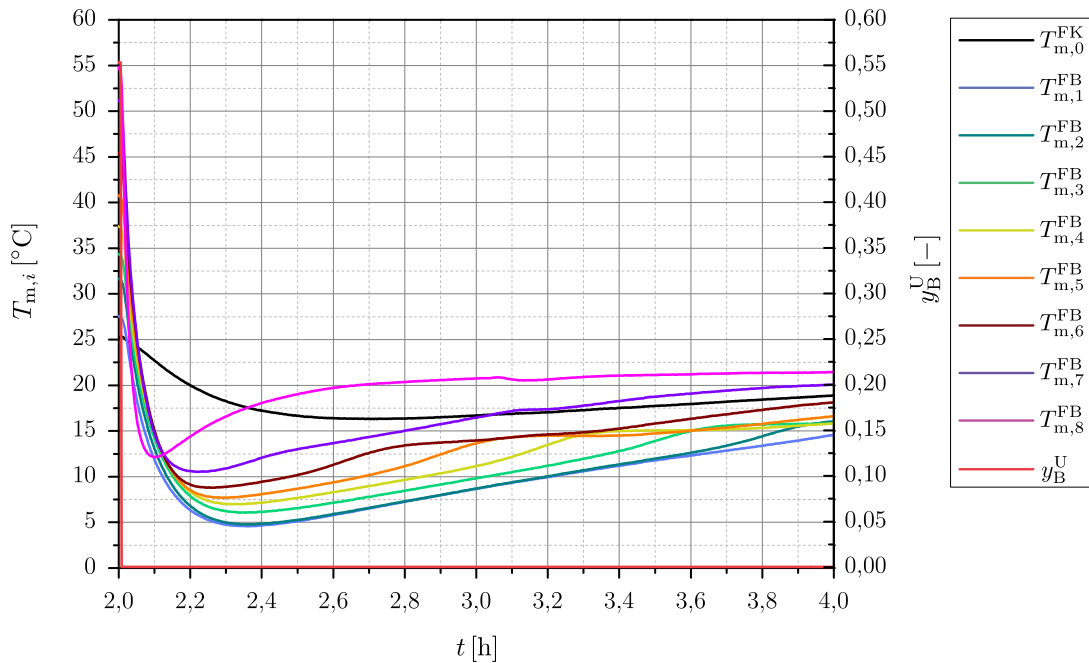


Abbildung 6.4: Gemessene Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [$^\circ\text{C}$] und gemessener n-Butan-Massenanteil y_B^U [–] am Adsorberausgang für die erste Desorptionsphase DE1 mit niedriger Spülrate nach vorangegangener Adsorption als Funktion der Zeit t [h] – vgl. Tab. 5.3.

Deutlich zu erkennen ist der sofortige Abfall des Massenanteils an n-Butan auf den Wert Null am Umgebungsanschluss des Adsorbers, der in der Desorption den Zulauf darstellt. Dies resultiert aus der Zufuhr eines reinen Stickstoffstroms als Regenerationsgas. Der starke Temperaturabfall im Festbett während des Desorptionsprozesses lässt sich auf zwei wesentliche Effekte zurückführen. Zum einen kühlt der eintretende Gasstrom das Festbett konvektiv ab und zum anderen führt die endotherme Desorption zu einer zusätzlichen Abkühlung der Schüttung. Im Verlauf der Desorption muss für das Lösen der Adsorptive von der Adsorbensoberfläche die Sorptionsenthalpie aufgewendet werden. Diese wird primär dem zugeführten Stickstoffstrom entzogen. Je wärmer dieser ist, desto höher fällt in dem Fall die desorbierte Menge aus. Der Regenerationsprozess ist im Festbett lokal abgeschlossen, sofern die Adsorbenstemperatur wieder ansteigt. Diese nähert sich im quasi-stationären Zustand dem Wert der Zulufttemperatur an. Unter anderem zeigt sich, dass zuerst die Temperatur $T_{m,8}^{FB}$ am Zulauf des Regenerationsprozesses und zuletzt die Temperatur $T_{m,1}^{FB}$ ansteigt. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der geringen Vorbeladung des Festbettes in Richtung des Umgebungsanschlusses im Vergleich zur Position in der Nähe des Motor-/Tankanschlusses. Infolgedessen kann bei $T_{m,8}^{FB}$ weniger desorbiert werden, sodass die entsprechende Temperatur schneller wieder ansteigt. Ferner wird am Thermoelement $T_{m,8}^{FB}$ die Schüttung insgesamt um etwa $42,5\text{ °C}$ auf $12,5\text{ °C}$ abgekühlt und im Gegensatz dazu bei $T_{m,1}^{FB}$ um fast die Hälfte mit ca. 22 °C auf eine Minimaltemperatur von $4,5\text{ °C}$. Solange die Temperaturen lokal abnehmen, überwiegt der endotherme Desorptionsprozess gegenüber der Aufheizung durch das Spülgas. Je schneller die Temperatur wieder ansteigt, desto kürzer dauert demnach – unter den gegebenen Betriebsbedingungen – der Desorptionsvorgang. Das Abkühlprofil gibt folglich Auskunft über die Dauer des dominierenden Desorptionsprozesses. Ein Vergleich der Abkühlzeit zeigt jedoch, dass am Messpunkt $T_{m,8}^{FB}$ die Desorption ca. $2,35\text{ h}$ andauert und an der Position $T_{m,1}^{FB}$ die Abkühlzeit mit $2,1\text{ h}$ um etwa $10,64\%$ kürzer ist. Begründen lässt sich dieses Verhalten durch das vorteilhafte Sorptionsgleichgewicht für die Desorption bei hohen Temperaturen, wie es in der Nähe des Adsorberzulaufs der Fall ist. Ein weiterer Effekt ist die geringe Adsorptionsmenge am Zulauf, da an der Stelle in der vorangegangenen Adsorptionsphase kürzer beladen wurde.

6.2.3 Sorptionszyklus mit niedriger Spülrate

Im Folgenden wird der Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate mit $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 5,63\text{ l min}^{-1}$ und 900 BV ausgewertet. Dieser setzt sich aus der bereits beschriebenen Adsorptionsphase bei frischem Adsorbens AD1 (vgl. Kap. 6.2.1), dem direkt anschließenden Desorptionsprozess DE1 (vgl. Kap. 6.2.2) sowie einer zweiten nachgeschalteten Beladung mit folglich vorgeladenem Adsorbens AD2 zusammen – siehe dazu auch Kap. 5.1.2. Der genannte Sorptionszyklus wird mehrmals wiederholt, um eine statistische Fehleranalyse der experimentellen Daten zu ermöglichen. Dazu erfolgt nachfolgend eine Gegenüberstellung drei gleicher Messreihen hinsichtlich der zuvor definierten Messpunkte. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abb. 6.5 dargestellt.

Anders als für die erste Beladungsphase beginnt der zweite Adsorptionsprozess mit einem unvollständig regenerierten bzw. vorbeladenen Festbett. Diese Gegebenheit führt zu einer geringeren AKZ des Adsorbers im zweiten Adsorptionsprozess. Verdeutlichen lässt sich dies anhand eines Vergleiches der entsprechenden Durchbruchzeiten. Gegenüber der relativen Durchbruchzeit im ersten Beladungsabschnitt beträgt diese im zweiten Adsorptionsteil lediglich ca. $1,22\text{ h}$ anstatt zuvor $1,59\text{ h}$. Dies entspricht gemäß Gl. (6.1) einer Verringerung der AKZ um etwa $23,3\%$. Gleichzeitig sind ebenfalls die Temperaturprofile verschieden. Anders als im Fall AD1 steigen in AD2 die

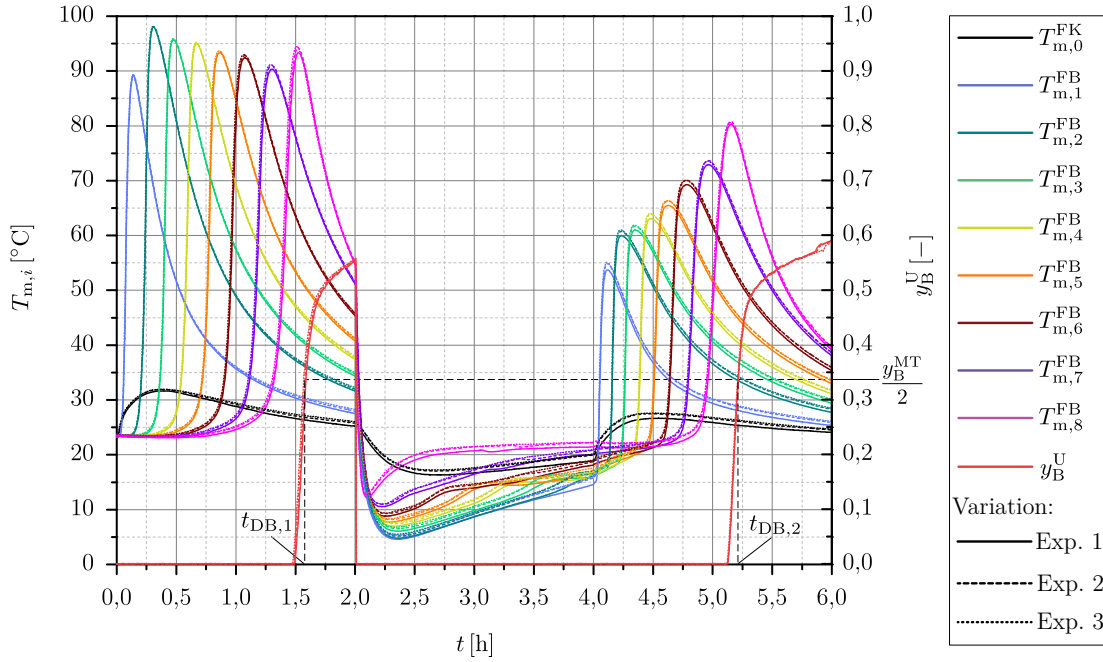


Abbildung 6.5: Gemessene Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und gemessener n-Butan-Massenanteil y_B^U [-] am Umgebungsanschluss eines Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate (AD1+DE1+AD2) für drei identische Messreihen als Funktion der Zeit t [h] – vgl. Tab. 5.3.

örtlichen Temperaturen in Richtung des Umgebungsanschlusses jeweils mit Ausnahme der Temperaturmessstelle $T_{m,1}^{FB}$ und $T_{m,8}^{FB}$ an. Dieses Phänomen lässt sich wiederum auf die inhomogene Vorbeladung der zweiten Beladungsphase zurückführen. Im vorderen Bereich (in Nähe des Zulaufs am Motor-/Tankanschluss) ist das Festbett, bedingt durch die zuvor entgegengesetzte Spülströmung der Desorptionsphase, weniger beladen als im hinteren Bereich. Angesichts dessen stehen örtlich gesehen mit zunehmender Beladungsfront mehr freie Adsorptionsplätze zur Verfügung. Dadurch kann in Richtung des Umgebungsanschlusses eine deutlich höhere Menge adsorbiert werden, wodurch gleichzeitig eine höhere Adsorptionswärme freigesetzt wird und die Temperaturanstiege stärker ausfallen.

Einen Aufschluss über die Qualität der experimentellen Ergebnisse aus Abb. 6.5 bietet die dazugehörige statistische Fehleranalyse. Anhand der Durchbruchkurve $y_B^U(t)$ lässt sich das relevante Sorptionsverhalten des Adsorbers besonders vorteilhaft wiedergeben. Hinsichtlich der Übersicht reicht es deshalb aus, die Fehleranalyse allein anhand der Durchbruchkurve durchzuführen. Dazu werden pro Messreihe k die quadratischen Abweichungen ϵ_k^2 zum Mittelwert aller Versuche \bar{y}_B^U nach Gl. (6.3) berechnet. Zudem erfolgt die Bestimmung der Varianz zwischen den einzelnen Messwerten ϵ^{VA} gemäß Gl. (6.4) und schließlich die der Standardabweichung nach Gl. (6.5). Die dazugehörigen Resultate sind in Abb. 6.6 illustriert.

Die Auswertung der Abweichungen ergibt, dass der Durchbruch im Adsorber in allen Experimenten zu einem nahezu identischen Zeitpunkt stattfindet – dies gilt für beide Beladungsphasen AD1 und AD2. Da während der Desorptionsphase der Massenanteil an n-Butan im Zulauf des Umgebungsanschlusses Null ist, entfällt an der Stelle eine Abweichung der Messwerte. Erst zu Beginn der Durchbrüche steigen die quadratischen Abweichungen leicht an, bleiben jedoch in allen Versuchen unter einem Wert von $\epsilon_k^2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Eine Ausnahme bildet der Zeitpunkt für die Abschaltung der Adsorptionsphase bzw. die Umschaltung auf die Desorptionsphase. Das Herunterfahren und

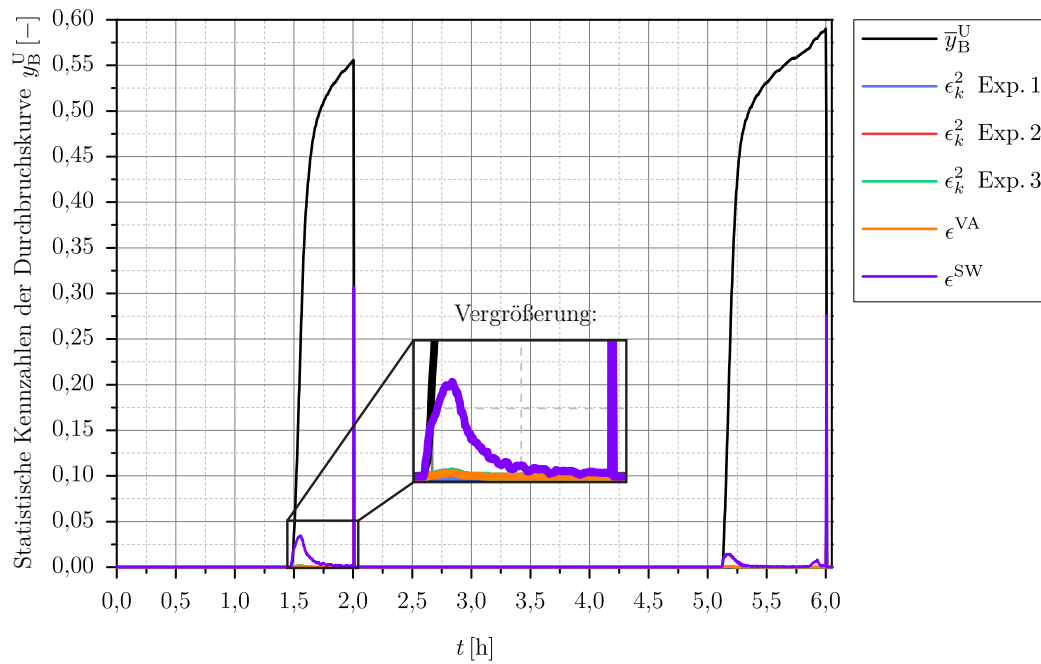


Abbildung 6.6: Statistische Analyse der experimentellen Durchbruchkurven eines Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate (AD1+DE1+AD2) für drei identische Messreihen – vgl. Tab. 5.3. Aufgetragen sind als Funktion der Zeit t [h] der mittlere n-Butan-Massenanteil \bar{y}_B^U [–] am Umgebungsanschluss des Adsorbers (mittlere Durchbruchkurve), die quadratische Abweichung ϵ_k^2 [–] einzelner Messreihen k , die dazugehörige Varianz ϵ^{VA} [–] und die Standardabweichung ϵ^{SW} [–].

Anfahren eines Testabschnittes wird durch die Versuchsanlage innerhalb von bis zu 30 s vollzogen. Diese Prozedur wird durch die Anlage selbst geregelt, sodass keine definierten Rampen in den zu- und abgeführten Massenströmen am Adsorber abzuleiten sind. Die Umschaltung zwischen den Zu- und Ablaufströmen bewirkt sehr starke Gradienten im Adsorptiv-Massenanteil. In diesem Bereich ist die Messwerterfassung infolge der Messungenauigkeit mit einer Abtastrate von 10 s schwierig, sodass es zu einer sichtbaren Streuung in den Messwerten kommt und dementsprechend zu einer vergleichsweise erhöhten Standardabweichung. Dieser sehr kurze Prozessabschnitt besitzt jedoch keine relevante Bedeutung für die nachgeschaltete Ad- oder Desorptionsphase. Dies zeigt die jeweils fast identische Durchbruchzeit in der letzten Beladungsphase. Da sich die Messwerte insgesamt nur geringfügig unterscheiden, fällt entsprechend die Varianz mit $\epsilon^{VA} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ sehr niedrig aus. Im Fall AD2 sind die quadratischen Abweichungen sogar um eine Größenordnung geringer und maximal nur $\epsilon_k^2 = 2 \cdot 10^{-4}$. Da die Standardabweichung die Wurzel aus der Varianz darstellt, vergrößert sich dieser Wert für die vorliegenden Zahlenwerte, die unter dem Wert Eins sind. In der ersten Adsorptionsphase beträgt die Standardabweichung – mit Ausnahme der Abschaltungsprozedur – maximal $\epsilon^{SW} = 0,035$. Im zweiten Beladungsschritt ist diese sogar nur noch bei $\epsilon^{SW} = 0,015$. Mit abnehmenden Gradienten im Kurvenverlauf des n-Butan-Massenanteils zeigen sich folglich geringere Abweichungen. Insgesamt zeichnet sich für die vorliegenden Versuchsreihen eine sehr gute Messwertqualität aus, sodass hiermit für die Modellvalidierung von einer robusten und korrekten Sorptionscharakteristik bei niedrigen Spülraten ausgegangen werden kann.

6.2.4 Sorptionszyklus mit hoher Spülrate

Der zweite Validierungsfall stellt einen Sorptionszyklus mit hoher Spülrate (AD1+DE1+AD2) bei $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 22,7 \text{ l min}^{-1}$ dar, der in analoger Weise zu dem Sorptionszyklus bei niedrigen Volumenströmen aus Abschnitt 6.2.3 durchgeführt wird. Der Unterschied liegt allein im Desorptionsprozess, der bei 900 BV im vorliegenden Fall statt zuvor 120 min nur ca. 30 min andauert. Die Ergebnisse der dazugehörigen Versuchsreihen sind in Abb. 6.7 in Form einer Auswertung der Temperaturmessungen und der Durchbruchkurve am Umgebungsanschluss des Adsorbers gezeigt.

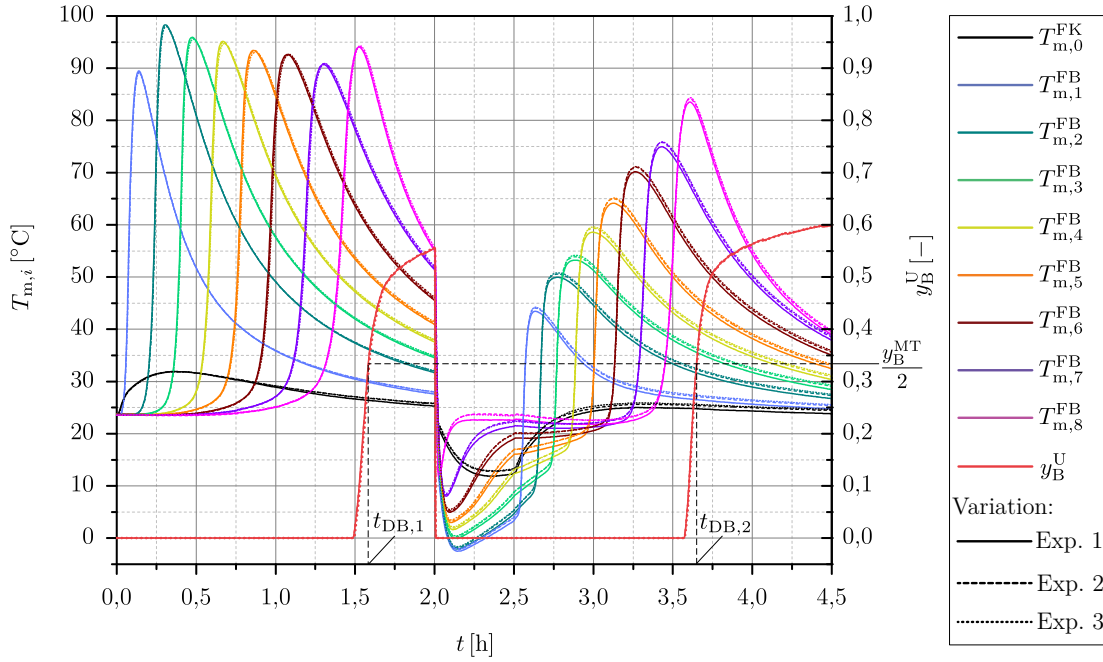


Abbildung 6.7: Gemessene Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und gemessener n-Butan-Massenanteil y_B^U [-] am Umgebungsanschluss eines Sorptionszyklus bei hoher Spülrate (AD1+DE1+AD2) für drei identische Messreihen als Funktion der Zeit t [h] – vgl. Tab. 5.3.

Der hohe Volumenstrom an reinem Stickstoff führt zu einer signifikanten Abkühlung des Festbettes. Dieses Verhalten lässt sich an dem Temperaturminimum von ca. $-2,5 \text{ °C}$ erkennen, das gegenüber dem Experiment mit $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ um etwa sieben Grad Celsius niedriger ausfällt. Die hohen Geschwindigkeiten des Spülgasen führen zu einer stärkeren Abkühlung durch konvektiven Wärmetransport. Entsprechend sind in dem Fall auch die Temperaturgradienten steiler. Auf der anderen Seite ist auch die Desorptionsrate höher. Dies bedeutet es wird in der gleichen Zeit eine wesentlich höhere Menge an Stickstoff im Festbett durchgesetzt, wodurch mehr n-Butan von den Partikeloberflächen in das Stickstoffgas desorbiert. Ein Grund hierfür liegt im externen Stofftransportkoeffizient (vgl. Gl. (3.93)), der als Teil des Gesamt-Stofftransportkoeffizienten den Stoffaustausch zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase verantwortet – vgl. Gl. (3.67). Dieser ist wiederum proportional zur Strömungsgeschwindigkeit im Festbett. Hohe Geschwindigkeiten begünstigen demnach den Stoffaustausch in der Grenzschicht zwischen beiden Phasen und folglich die Desorption. Diese wird dennoch durch den internen Stofftransport im Partikel selbst limitiert, indem die strömungsunabhängige Partikeldiffusion dominiert – vgl. Gl. (3.89). Wie effektiv die Regeneration bei hohen Spülraten von $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 22,7 \text{ l min}^{-1}$ im Gegensatz zu niedrigen bei $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ ist, lässt

sich in erster Linie aus der Gegenüberstellung der Durchbruchzeiten des zweiten Adsorptionsprozesses AD2 ablesen. Im ersten Fall liegt hierbei die relative Durchbruchzeit bei 1,22 h und für die hohe Spülrate trotz einer kürzeren, jedoch intensiveren Regeneration bei 1,15 h. Diese Differenz entspricht einer verkürzten Beladungsdauer für die Variante mit hoher Spülrate von lediglich 5,74 %. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieser Auswertung ist, dass die Temperaturanstiege innerhalb der Beladungsfront in AD2 sehr ähnlich sind. Der Unterschied zwischen der Start- und Maximaltemperatur liegt am ersten Thermoelement im Festbett $T_{m,1}^{FB}$ im Szenario mit hoher Spülrate bei ca. 39 °C, an der letzten Messstelle $T_{m,8}^{FB}$ bei 62 °C und im Fall mit niedrigem Spülvolumenstrom bei $T_{m,1}^{FB} = 39,5$ °C und $T_{m,8}^{FB} = 59$ °C. Dieses Verhalten deutet auf eine vergleichbare lokale Vorbeladung in beiden Versuchen hin. Ferner begünstigen die niedrigeren Starttemperaturen im Festbett im Szenario des hohen Volumenstroms den Adsorptionsprozess, sodass gegen Ende des Festbettes etwas höhere Temperaturgradienten auftreten.

Die Reproduzierbarkeit der experimentell ermittelten Sorptionszyklen bei hoher Spülrate ist analog zur Auswertung bei niedriger Spülrate insgesamt sehr gut. Dies bestätigt die hierzu durchgeführte Fehlerstatistik für unterschiedliche statistische Kennzahlen hinsichtlich der einzelnen Durchbruchkurven aus Abb. 6.8.

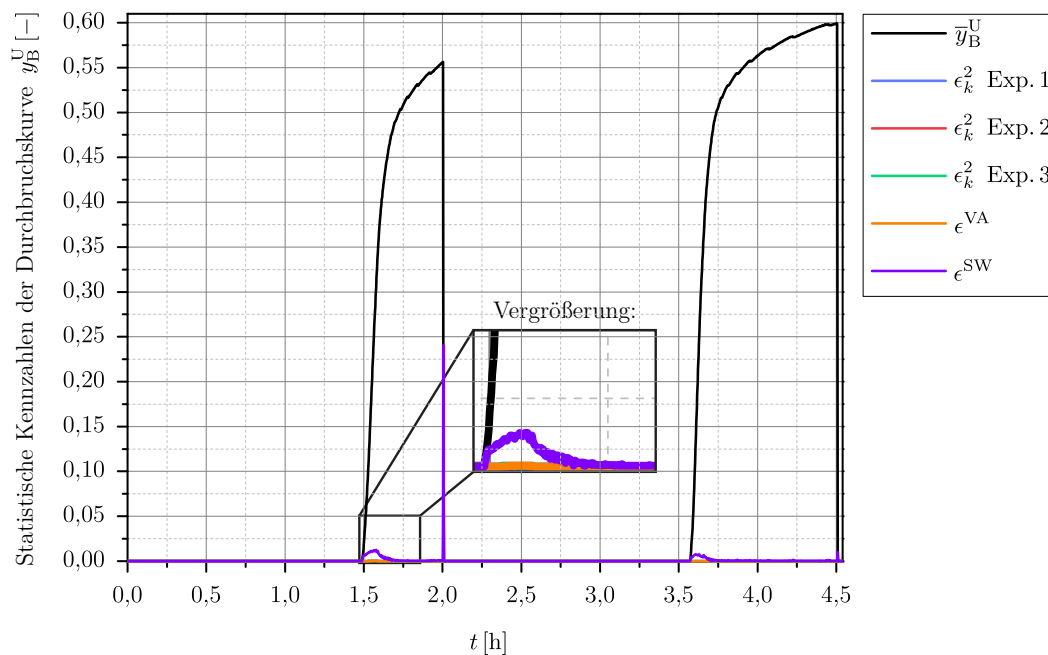


Abbildung 6.8: Statistische Analyse der experimentellen Durchbruchkurven eines Sorptionszyklus bei hoher Spülrate (AD1+DE1+AD2) für drei identische Messreihen – vgl. Tab. 5.3. Aufgetragen sind als Funktion der Zeit t [h] der mittlere n-Butan-Massenanteil \bar{y}_B^U [-] am Umgebungsanschluss des Adsorbers (mittlere Durchbruchkurve), die quadratische Abweichung ϵ_k^2 [-] einzelner Messreihen k , die dazugehörige Varianz ϵ^{VA} [-] und die Standardabweichung ϵ^{SW} [-].

Die quadratischen Abweichungen und die daraus resultierende Varianz der Messwerte wie auch die Standardabweichung sind vergleichbar gering wie im Fall mit $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 5,631 \text{ min}^{-1}$ – vgl. Abb. 6.6. Im zweiten Beladungsprozess liegt bspw. die Standardabweichung zu Beginn der ersten Beladung im Maximum unter $8 \cdot 10^{-3}$, wodurch auch an der Stelle von einer hohen Versuchsgüte ausgegangen werden kann.

6.3 Modellvalidierung

Der folgende Abschnitt umfasst die Modellvalidierung des Adsorbermodells bzw. der darin ablaufenden Sorptionsprozesse mit den zuvor in Kap. 6.2 vorgestellten Messreihen für Testzyklen bei niedrigen und hohen Spülraten. Passend zu dem realen Adsorberprototyp erfolgt hierzu eine Validierung des Sorptionsverhaltens in Form des Einkammermodells. In Bezug auf die Modellvalidierung werden unterschiedliche Modelltypen betrachtet, im ersten Schritt ein unangepasstes und anschließend ein angepasstes Einkammermodell. Die Modellanpassung dient der Erweiterung der Modellanwendbarkeit des ursprünglichen Modells. Zu diesem Zweck sind umfangreiche Sensitivitätsstudien in Form einer Variation verschiedener Modellparameter durchgeführt worden, mit dem Ergebnis geeigneter Modellparameter für die Modellanpassung [269, 270, 303]. Die nachstehende Auswertung konzentriert sich an der Stelle auf die daraus abgeleiteten Hauptergebnisse bzw. Modellparametervariationen, die in Bezug auf die Anpassung des Basismodells in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

6.3.1 Unangepasstes Modell

Zunächst erfolgt die Validierung des Einkammermodells für das Szenario mit niedriger Spülrate bei $\dot{V}_{DE}^{V,\text{ein}} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$, das dem experimentellen Mittelwert der in Kap. 6.2.3 vorgestellten Messauswertung gegenübergestellt wird. Die Validierungsergebnisse sind in Abb. 6.9 gezeigt.

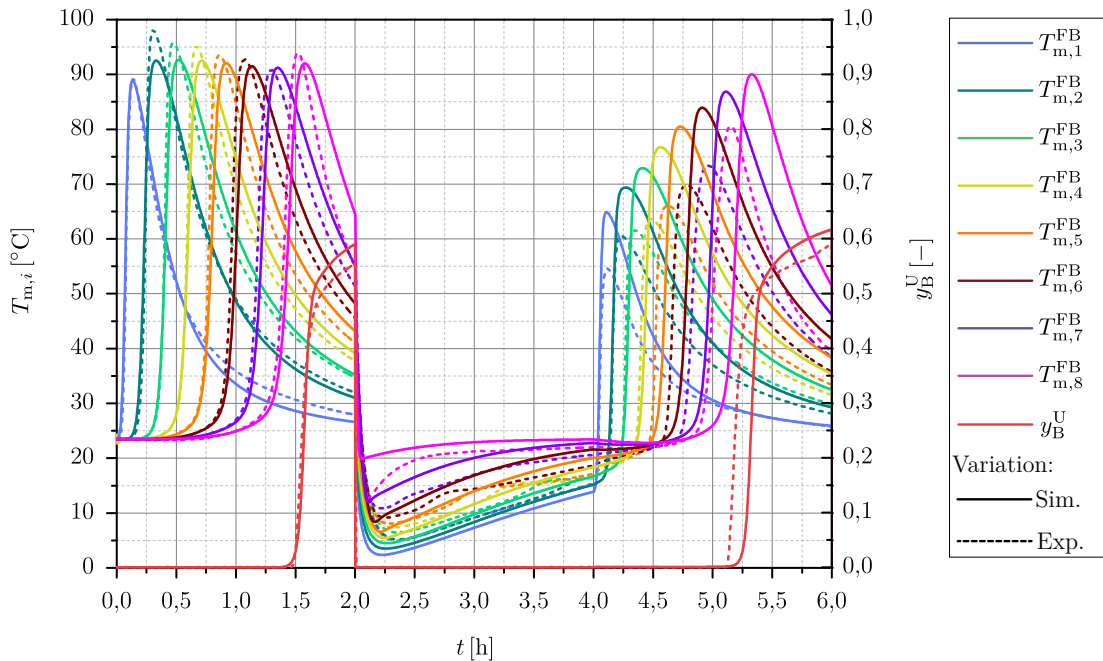


Abbildung 6.9: Unangepasste Modellvalidierung für Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und des n-Butan-Massenanteils y_B^U [-] am Umgebungsanschluss eines Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate (AD1+DE1+AD2) als Funktion der Zeit t [h] – vgl. Tab. 5.3.

Die Simulationsergebnisse der ersten Adsorptionphase auf frischem Adsorbens zeigen eine insgesamt sehr positive Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der nahezu zeitgleiche

Temperaturanstieg an allen Thermoelementen lässt auf eine korrekte Beladungsfront bzw. MTZ schließen. Dies bestätigt zudem das Profil der charakteristischen Durchbruchskurve, die in beiden Fällen fast zeitgleich anzusteigen beginnt und auch im Steigungsverlauf dem Experiment sehr ähnlich ist. Der zu hohe Endwert der Durchbruchskurve deutet auf eine geringe Adsorptionsfähigkeit am Ende der Schüttung im Modell hin. Diese Annahme wird bei Betrachtung des Temperaturverlaufes für $T_{m,8}^{FB}$ gefestigt. Dort ist die Abkühlung langsamer als im Realfall, sodass bei den hier vorliegenden erhöhten Temperaturen – gemäß dem Sorptionsgleichgewicht des verwendeten BET-Isothermenfeldes (vgl. Gl. (3.46) & Gl. (3.46)) – die Beladung erschwert ist. Infolgedessen tritt am Adsorber zu diesem Zeitpunkt eine höhere Konzentration an n-Butan auf. Diese spiegelt sich in einem größeren Absolutwert der Durchbruchskurve wider. Die langsamere Abkühlung lässt sich primär auf die im Modell nicht berücksichtigten metallischen Thermoelementstützen zurückzuführen, die im realen Adsorberprototyp eine zusätzliche Austauschoberfläche zur Wärmeübertragung an die Umgebung darstellen und somit im Experiment für eine stärkere Adsorberabkühlung sorgen. Die Simulation zeigt nur geringfügige Abweichungen bzgl. der Temperaturmaxima, die im Experiment etwas geringer ausfallen. Diese leichten Unterschiede ergeben sich aus dem etwas schwächeren Temperaturanstieg im Modell. Die leicht verminderte adsorptionsbedingte Wärmefreisetzung kann auf eine Abweichung in den Modellparametern der empirischen Gleichung der Sorptionsenthalpie zurückgeführt werden. Diese ist im Modell stark vom Sorptionsisothermenfeld und folglich der Partikelbeladung abhängig – vgl. Gl. (3.62). Bereits leichte Variationen in den Adsorbenseigenschaften können bei der Vermessung des Sorptionsgleichgewichtes zu wesentlichen Abweichungen führen. Selbst für gleiche Chargen der als Adsorbens eingesetzten Aktivkohle (MV BAX 1100) kann die Evaluierung des Sorptionsgleichgewichtes und dementsprechend der Sorptionsenthalpie um mehrere Prozent abweichen – siehe dazu auch [82, 304].

Anders als die erste Adsorptionsphase zeigt der Desorptionsprozess im Modell höhere Abweichungen hinsichtlich der experimentellen Temperaturkurven. Die Temperaturprofile sind im Berechnungsmodell etwas steiler ausgeprägt und ergeben damit tiefere Minimalwerte. Auf Grund dessen ist auch die Aufheizphase nach Erreichen der Temperaturminima in der Simulation flacher. Zwar liegen die Temperaturminima bei $T_{m,8}^{FB}$ um ca. 7 °C niedriger als im Experiment, allerdings ist hierbei der Temperaturabfall im Modell nur um 2 °C höher. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in den höher ausfallenden Anfangstemperaturen zu Beginn der Desorption im Simulationsmodell. Diese werden bedingt durch die bereits erläuterte, etwas zu geringe, Wärmeabfuhr an die Umgebung verursacht. Die etwas stärker ausgeprägten Temperaturgradienten in der Simulation deuten auf eine intensivere Desorption gegenüber dem Experiment hin. Hierbei spielt die Sorptionskinetik eine entscheidende Rolle. Für die Abbildung des Stoffaustausches während der Sorption zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase wird im Modell ein erweiterter LDF-Ansatz (vgl. Gl. (3.66)) verwendet, der in Form eines effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten (vgl. Gl. (3.67)) innere Stofftransportwiderstände im Adsorbens bedingt durch die Partikeldiffusion sowie externe Stofftransportwiderstände infolge einer Filmdiffusion in der Grenzschicht berücksichtigt. Im LDF-Ansatz wird von einer mittleren Beladung im Partikel ausgegangen und mögliche Konzentrations-, Druck- und Temperaturgradienten im Korn selbst bleiben vernachlässigt. Diese Annahme ist für vergleichsweise langsame Strömungsgeschwindigkeiten im Festbett, wie es in den Adsorptionsphasen der Fall ist, durchaus gerechtfertigt. Dies bestätigt die hohe Validierungsqualität der ersten Beladungsphase. Für die hohen Geschwindigkeiten im Desorptionsprozess wird die Anwendbarkeit des LDF-Ansatzes limitiert. In Zahlen ausgedrückt beträgt die Beladungsgeschwindigkeit im Schnitt ca. 3 mm s⁻¹. Im Vergleich dazu liegt die Desorptionsgeschwindigkeit im Szenario mit einem Zulaufvolumenstrom von 5,63 l min⁻¹ bei etwa 60 mm s⁻¹. Dies entspricht einer 20-fach höheren Strömungsgeschwindigkeit

in der Desorptionsphase im Vergleich zum Beladungsprozess. In diesem Bereich entstehen im Partikel Partialdruckdifferenzen, die nicht ohne weiteres vernachlässigt werden können. Demzufolge zeigt das Adsorbermodell an der Stelle höhere Abweichungen. Diese Modelllimitierung wird in der Fachliteratur für dynamische PSA-Prozesse und gewöhnliche Sorptionsprozesse mit moderaten bis hohen Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet [30, 31, 33, 88].

Der zweite Adsorptionsprozess folgt direkt nach der Desorptionsphase und ist folglich stark von der Vorbeladung sowie dem Temperaturprofil im Festbett am Ende des Desorptionsvorgangs abhängig. Abweichungen zwischen dem Modell und Experiment in den entsprechenden Kurvenverläufen aus den vorangegangenen Testphasen werden dementsprechend weitergetragen und wirken sich deshalb negativ auf die Modellvalidierung der zweiten Adsorptionsphase aus. Dort sind zu Beginn die Temperaturanstiege an den jeweiligen Positionen bis $T_{m,4}^{FB}$ zeitlich sehr ähnlich, anschließend wird die Beladungsfront im Modell langsamer als im Experiment. Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls an der Durchbruchskurve feststellen, wodurch der Durchbruch in der Simulation um ca. 7,8 min verspätet eintritt. Ausgehend des Verlaufs stimmen die Temperaturprofile und die Durchbruchskurve mit den experimentellen Daten weiterhin sehr gut überein. Vielmehr sind insgesamt die Temperaturmaxima im Modell sichtbar höher als im Versuch. Dies ergibt sich zum einen infolge der teilweise zu hohen Anfangstemperaturen und zum anderen auf Grund des zuvor zu stark regenerierten Festbettes. Die lokal geringere Vorbeladung führt im zweiten Adsorptionsprozess zu stellenweise höheren Beladungen. Diese äußern sich folglich in einer größeren Wärmeentwicklung. Gleichzeitig steht somit mehr AKZ zur Verfügung, wodurch sich der Durchbruch zeitlich nach hinten verschiebt. Im nächsten Schritt wird der Sorptionszyklus für hohe Spülraten bei $\dot{V}_{DE}^{V, \text{ein}} = 22,71 \text{ min}^{-1}$ validiert. Analog zu der Modellvalidierung bei geringer Spülrate erfolgt auch in diesem Fall eine Validierung des Adsorbermodells mit dem experimentellen Mittelwert der Versuchsreihe aus Kap. 6.2.4. Der dazugehörige Vergleich ist in Abb. 6.10 gezeigt.

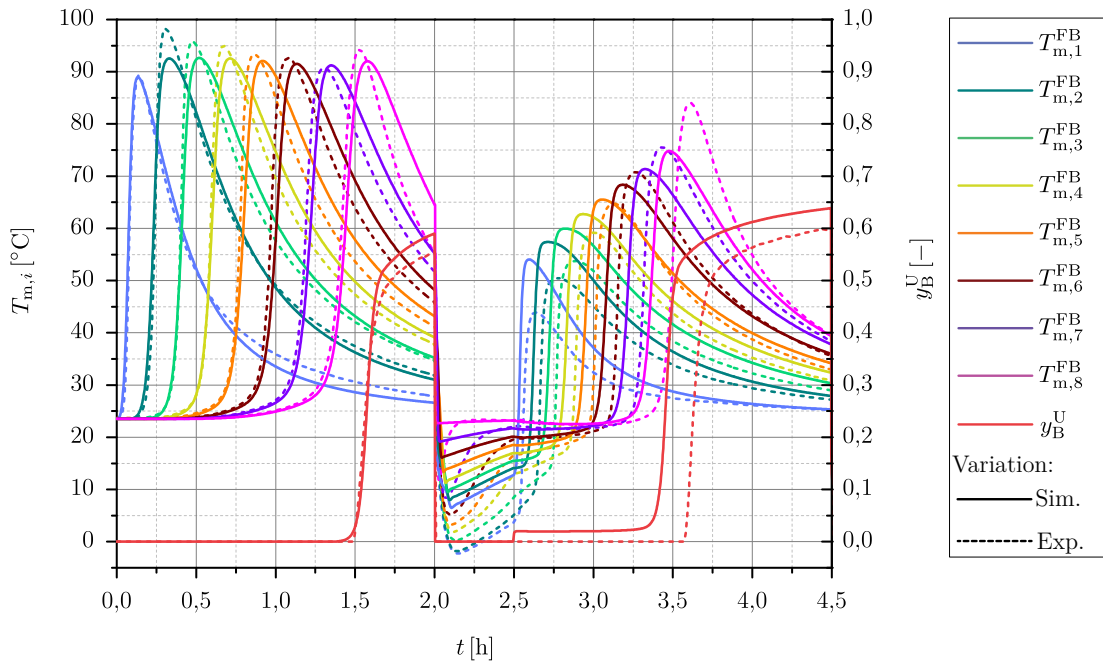


Abbildung 6.10: Unangepasste Modellvalidierung für Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und des n-Butan-Massenanteils y_B^U [-] am Umgebungsanschluss eines Sorptionszyklus bei hoher Spülrate (AD1+DE1+AD2) als Funktion der Zeit t [h] – vgl. Tab. 5.3.

Die Gegenüberstellung der Desorptionsphase zeigt sichtliche Abweichungen zwischen den Simulations- und Versuchsergebnissen. Aus der Auswertung der Temperaturprofile während des Regenerationsprozesses resultiert eine zu geringe Ausprägung der Temperaturgradienten im Modell gegenüber den experimentellen Daten, womit auch die lokale Desorptionsmenge geringer ausfällt. Diese Diskrepanz führt im Modell unmittelbar zu einer verringerten AKZ, die sich folglich in der anschließenden Beladungsphase widerspiegelt. Da das Festbett hierbei nicht genügend regeneriert ist, kommt es zu Beginn des zweiten Adsorptionsprozesses zu einem verfrühten Durchbruch um etwa 12 min. Gleichzeitig findet unmittelbar nach dem Umschalten auf die Beladungsphase eine geringe (um ca. 0,022 %), aber sofortige Austragung an n-Butan statt. Dieses befindet sich am Ende der Regeneration noch in der Bulk-Fluidphase des Festbettes und kann auf Grund der verminderten AKZ nicht rechtzeitig adsorbiert werden. Nicht nur die zu hohen Anfangstemperaturen, sondern auch die unterschiedliche örtliche Restbeladung beim Start des zweiten Adsorptionsprozesses, bewirken im Modell gegenüber dem Experiment anfangs zu hohe und gegen Ende der Schüttung zu geringe Temperaturmaxima. Wie zuvor für den Regenerationsprozess mit $\dot{V}_{DE}^{V, \text{ein}} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ festgestellt, zeigt an der Stelle der im Modell verwendete LDF-Ansatz zur Abbildung des Stofftransportes zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase für hohe Strömungsgeschwindigkeiten seine Grenzen auf. Im vorliegenden Fall beträgt die Desorptionsgeschwindigkeit 300 mm s^{-1} und ist somit um den Faktor 100 höher als für die beiden Adsorptionsphasen. Bezogen auf den Realfall führen diese hohen Strömungsgeschwindigkeiten einerseits zu einer signifikanten Partialdruckdifferenz im Partikel und andererseits zu einer konvektiven Strömung im Korn. Beide Effekte bewirken eine Begünstigung der Desorption. Auf Grund dessen wird das Festbett im Modell insgesamt weniger regeneriert, wodurch es in der anschließenden Beladungsphase zu einem verfrühten Durchbruch kommt.

Die Validierung des unangepassten Adsorbermodells zeigt, dass die Adsorptions- und Desorptionsprozesse bei niedrigen bis moderaten Spülraten grundsätzlich sehr gut abgebildet werden können. Leichte Unterschiede im Temperaturprofil lassen sich aus thermodynamischer Sicht auf die im Modell nicht berücksichtigten Thermoelementstutzen zurückführen, die eine etwas höhere Wärmeaustauschoberfläche verursachen. Zudem führen auch gewisse Streuungen in der experimentell zu bestimmenden Sorptionsenthalpie zu Abweichungen zwischen der numerischen Simulation und dem Experiment. Auf der anderen Seite bewirkt der verwendete kinetische LDF-Ansatz während der Desorptionsphase bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine Limitierung des Stoffaustausches im Festbett. Hinsichtlich einer Erweiterung der Modellübertragbarkeit für höhere Massenströme wird im nächsten Abschnitt auf der Basis einer Parametervariation der genannten thermodynamischen und kinetischen Modellparameter eine Modellanpassung durchgeführt.

6.3.2 Modellanpassung

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Modellvalidierung des unangepassten Adsorbermodells erfolgt an der Stelle eine Parametervariation hinsichtlich einer Modellanpassung an experimentelle Daten. Hierfür wird der Einfluss einer Variation der molaren Sorptionsenthalpie $\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}$ (vgl. Gl. (3.62)) sowie des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten $k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}$ (vgl. Gl. (3.67)) auf die Temperaturverläufe sowie die Durchbruchskurve für unterschiedliche Sorptionszyklen untersucht. Beide Parameter erscheinen, resultierend aus der Auswertung in Abschnitt 6.3.1, als geeignet und gerechtfertigt für die Modellanpassung. Diese basieren auf semi-empirischen Modellansätzen und sind abhängig von der Güte der darin angepassten Modellparameter aus den dazugehörigen Experimenten. Die molare Sorptionsenthalpie ist bspw. stark mit dem semi-empirischen Ansatz der BET-Sorptionsisothermen

gekoppelt. Letztere werden dazu aus Messungen des Sorptionsgleichgewichtes an der verwendeten Aktivkohle (MV BAX 1100) gewonnen. Dabei kann es bereits innerhalb der gleichen Charge an Aktivkohle zu wesentlichen Messabweichungen kommen [82, 305]. Auf der anderen Seite resultiert der effektive Gesamt-Stofftransportkoeffizient aus einem Modellansatz, der sich wiederum aus einem internen und externen Stofftransportkoeffizienten im Partikel bzw. der Grenzschicht zusammensetzt. Beide basieren ebenfalls auf semi-empirischen Ansätzen. Das Adsorbermodell zeigt gegenüber dem Experiment für Regenerationsprozesse mit niedriger Spülrate etwas zu hohe Desorptionsmengen, wobei für hohe Spülraten die Simulationsergebnisse eine zu geringe Desorption aufweisen. Der vergleichsweise langsame Adsorptionsvorgang führt dagegen zu sehr guten Validierungsergebnissen. Infolgedessen wird der effektive Gesamt-Stofftransportkoeffizient nur für die Desorption angepasst. Eine Verwendung unterschiedlicher Stofftransportkoeffizienten für die Ad- und Desorptionsphase wurde bereits in anderen Forschungsarbeiten vorgeschlagen und evaluiert [96, 193]. Die Änderung der molaren Sorptionsenthalpie erfolgt hingegen für beide Sorptionsprozesse. Aus Übersichtsgründen findet die Parametervariation beispielhaft am Sorptionszyklus mit niedriger Spülrate von $\dot{V}_{DE}^{V,ein} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ statt. Dazu werden charakteristische Validierungspunkte ausgewählt, die den Einfluss der Modellanpassung am besten wiedergeben. Inbegriffen sind einerseits das erste Thermoelement im Festbett auf der Seite des Motor-/Tankanschlusses $T_{m,1}^{FB}$ sowie eins am Ende des Festbettes $T_{m,8}^{FB}$ und andererseits die Durchbruchkurve am Umgebungsanschluss des Adsorbers. Im ersten Schritt erfolgt die Bewertung des Einflusses der molaren Sorptionsenthalpie auf das Sorptionsverhalten. Diese wird ausgehend von der Gl. (3.62) mit einem Optimierungsfaktor $f_{So}^{fit} [-]$ nach

$$\Delta \tilde{H}_{So,i}^{fit} = f_{So}^{fit} \Delta \tilde{H}_{So,i} \quad (6.6)$$

multipliziert und damit der ursprüngliche Wert jeweils um 20 % mit $f_{So}^{fit} = 0,8$ verringert sowie durch $f_{So}^{fit} = 1,2$ erhöht [303]. Die Ergebnisse dieser Parametervariation sind in Abb. 6.11 dargestellt.

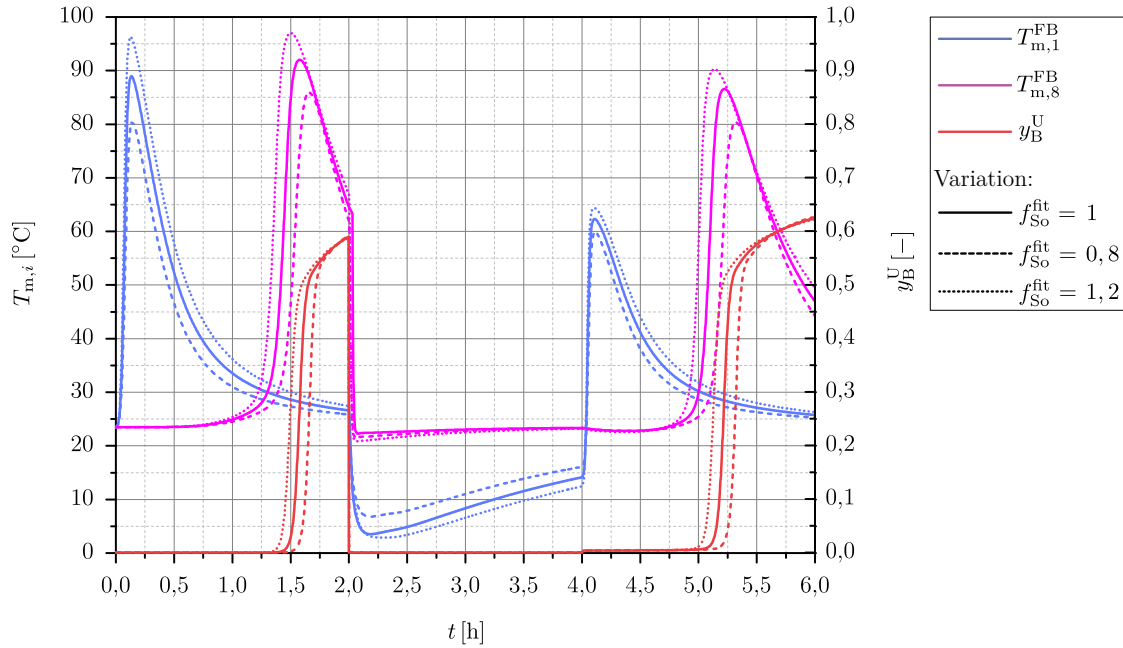


Abbildung 6.11: Auswirkung der molaren Sorptionsenthalpie gemäß Gl. (6.6) auf die Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und den n-Butan-Massenanteil y_B^U [-] am Umgebungsanschluss als Funktion der Zeit t [h] für einen Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate (AD1+DE1+AD2) – vgl. Tab. 5.3.

Der Einfluss der Adsorptionswärme ist deutlich zu erkennen. Mit steigender molaren Sorptionsenthalpie erhöhen sich während der Beladungsphasen im gesamten Festbett die Temperaturpeaks. Dabei nehmen neben den Absolutwerten auch die Gradienten im Temperaturverlauf zu. Das dazugehörige aufgeheizte Festbett führt wiederum zu einer Abnahme der Adsorptionsfähigkeit, sodass es gegenüber der Basissimulation zu einem früheren Durchbruch kommt. In Zahlen ausgedrückt resultiert bei einer Erhöhung von 20 % ein um ca. fünf Minuten früherer Durchbruch bei höheren Temperaturmaxima von etwa 5 – 7 °C. Dies gilt im umgekehrten Fall für die Verringerung der molaren Sorptionsenthalpie. Auf der anderen Seite bewirkt die Erhöhung von $\Delta\tilde{H}_{\text{So},i}^{\text{fit}}$ geringere ausfallende Abkühlkurven mit niedrigeren Temperaturminima. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da für eine Desorption mit größerer Sorptionsenthalpie mehr Wärmeenergie aus dem Spülgas entzogen werden muss, wodurch sich die Schüttung stärker abkühlt. Nahe dem Umgebungsanschluss, der im Desorptionsprozess den Zulauf darstellt, zeigt das Thermoelement $T_{\text{m},8}^{\text{FB}}$ nur geringfügige Unterschiede. Dies lässt sich auf die lokal niedrigere Vorbeladung aus der vorangegangenen Beladungsphase zurückführen. Als nächstes wird die Auswirkung der Änderung des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten in der Desorptionsphase untersucht. Basierend auf Gl. (3.67) erfolgt auch für diese Modellvariable eine Multiplikation mit einem entsprechenden Vorfaktor $f_{\text{STK}}^{\text{fit}}$ [–] nach

$$k_{\text{ges},i}^{\text{eff,fit}} = f_{\text{STK}}^{\text{fit}} k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}. \quad (6.7)$$

Hierdurch wird der effektive Gesamt-Stofftransportkoeffizient um jeweils 50 % erhöht bzw. verringert. Die dazugehörigen Simulationsergebnisse sind in Abb. 6.12 gezeigt.

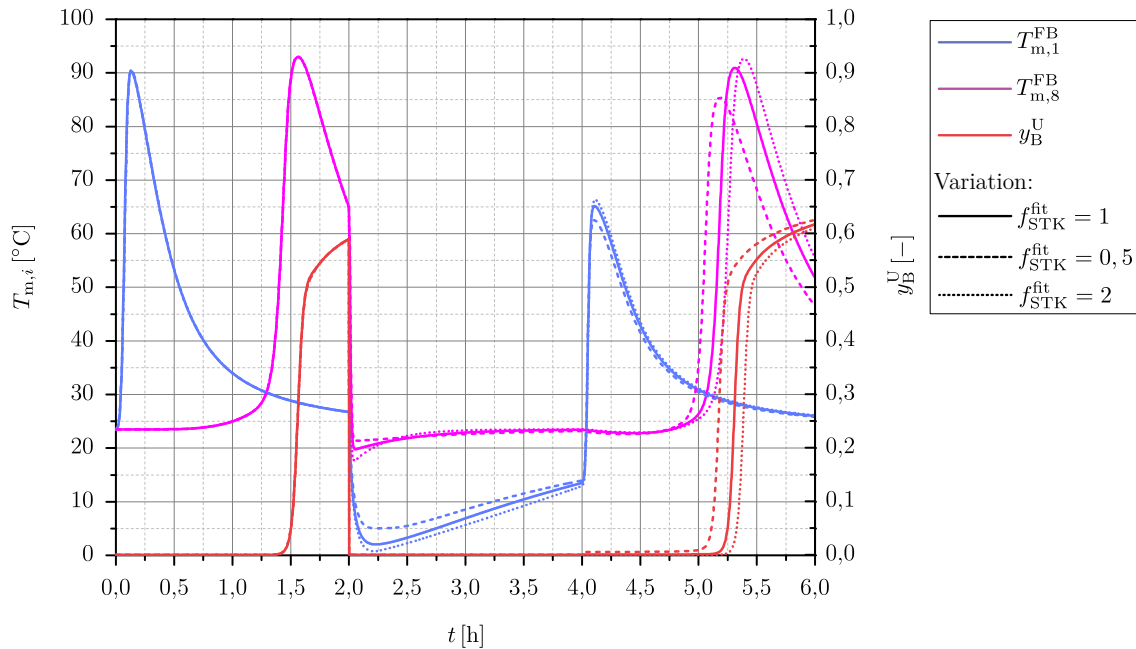


Abbildung 6.12: Auswirkung des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten gemäß Gl. (6.8) in der Desorption auf die Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{\text{m},i}$ [°C] und den n-Butan-Massenanteil y_B^U [–] am Umgebungsanschluss als Funktion der Zeit t [h] für einen Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate (AD1+DE1+AD2) – vgl. Tab. 5.3.

Da der effektive Gesamt-Stofftransportkoeffizient allein für die Desorptionsphase variiert wird, bleibt folglich der erste Beladungsvorgang auf frischem Adsorbens unverändert. Erst im Regenerationsprozess bewirkt die Erhöhung des Modellparameters eine Verstärkung des Desorptionsprozesses

mit entsprechend tieferen Temperaturminima. Darauf aufbauend kommt es in der zweiten Adsorptionsphase zu einem späteren Durchbruch. Die Vergrößerung von $k_{\text{ges},i}^{\text{eff,fit}}$ intensiviert die Sorptionskinetik im Festbett, wodurch sich der Stoffaustausch zwischen der Partikel- und Bulk-Fluidphase verbessert und somit mehr n-Butan aus der Aktivkohle gelöst wird. Gleiches gilt in umgekehrter Weise für die Verringerung dieses Modellparameters.

Die vorgestellte Variation der molaren Sorptionsenthalpie und des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten zeigt am Beispiel des Sorptionszyklus mit niedriger Spülrate ein hohes Potenzial für die Modellanpassung des Adsorbermodells. Darauf aufbauend wurden zusätzliche Optimierungsstudien für niedrige und hohe Spülraten durchgeführt. Dabei lag die Priorität primär auf der Übereinstimmung der charakteristischen Durchbruchkurve und sekundär auf den Temperaturprofilen. Daraus resultiert die Wahl des Optimierungsfaktors für die molare Sorptionsenthalpie von $f_{\text{So}}^{\text{fit}} = 1,035$. Dies entspricht einer Erhöhung von lediglich 3,5 %. Für den effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten im Desorptionsprozess konnte in weiteren Optimierungsstudien folgende lineare Anpassungsfunktion in Abhängigkeit des Zulaufvolumenstroms an reinem Stickstoff angesetzt werden:

$$f_{\text{STK}}^{\text{fit}} = A_{\text{STK}}^{\text{fit}} + B_{\text{STK}}^{\text{fit}} \dot{V}_{\text{DE}}^{\text{V,ein}} \quad \text{für } t_{\text{AD1}} < t < t_{\text{DE1}} \quad (6.8)$$

Als Ergebnis der Modellanpassung resultieren für die obige Anpassungsfunktion die Modellparameter $A_{\text{STK}}^{\text{fit}} = 0,08281525$ und $B_{\text{STK}}^{\text{fit}} = 0,08445748 \text{ min l}^{-1}$ [303]. Damit ergibt sich für das Szenario mit niedriger Spülrate von $\dot{V}_{\text{DE}}^{\text{V,ein}} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ der Optimierungsfaktor $f_{\text{STK}}^{\text{fit}} = 0,56$ und für den Fall mit hoher Spülrate bei $\dot{V}_{\text{DE}}^{\text{V,ein}} = 22,7 \text{ l min}^{-1}$ der Koeffizient $f_{\text{STK}}^{\text{fit}} = 2$. Mit Verwendung der optimierten Modellparameter lässt sich das Adsorbermodell an das reale Bauteilverhalten anpassen und damit die Anwendbarkeit des Modells erweitern. Die dazugehörigen Validierungsergebnisse sind zunächst für den Fall mit niedriger Spülrate bei $\dot{V}_{\text{DE}}^{\text{V,ein}} = 5,63 \text{ l min}^{-1}$ in Abb. 6.13 gezeigt.

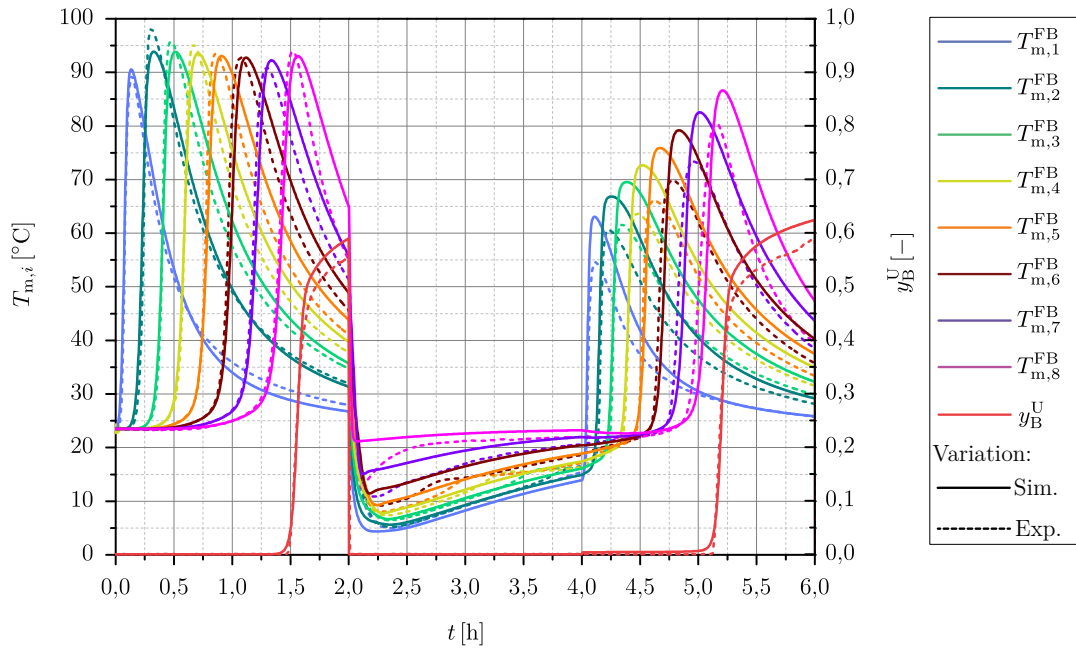


Abbildung 6.13: Angepasste Modellvalidierung für Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und des n-Butan-Massenanteils y_B^U [-] am Umgebungsanschluss als Funktion der Zeit t [h] für einen Sorptionszyklus bei niedriger Spülrate (AD1+DE1+AD2) – vgl. Tab. 5.3.

Gerade die Durchbruchskurve der zweiten Adsorptionsphase mit vorheriger Vorbeladung zeigt im Modell jetzt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf – vgl. Abb. 6.9. Ebenfalls sind die Temperaturprofile in diesem Bereich, bezogen auf den Gradienten sowie den Zeitpunkt des Temperaturanstiegs, sehr ähnlich. Durch die Anpassung der Desorption ergibt sich eine realistischere lokale Vorbeladung vor Beginn der zweiten Beladungsphase, sodass die Durchbruchskurve des Modells damit nahezu der des Experimentes entspricht. Die dennoch vorhandenen Abweichungen in den Temperaturmaxima innerhalb des zweiten Adsorptionsprozesses sind die Folge der vorangegangenen Regenerationsphase, in der die Aufheizphase im Modell (gerade in Richtung des Umgebungsanschlusses am Adsorberausgang) immer noch zu schnell ist. Gleichwohl passen an der Stelle die Temperaturminima in der Desorptionsphase gegenüber dem unangepassten Modell wesentlich besser überein. Im abschließenden Schritt wird zusätzlich die Modellvalidierung nach der vorgestellten Parameteroptimierung für hohe Spülraten bei $\dot{V}_{\text{DE}}^{\text{V, ein}} = 22,7 \text{ l min}^{-1}$ bewertet. Die Resultate der Modellanpassung sind dazu in 6.14 aufgeführt.

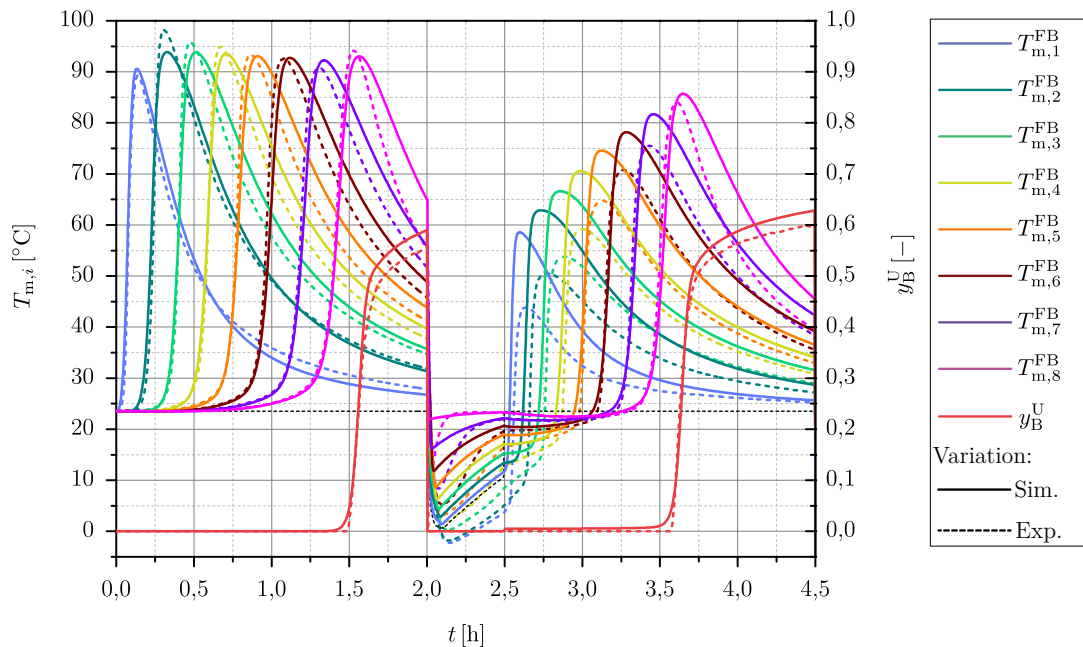


Abbildung 6.14: Angepasste Modellvalidierung für Temperaturen in der Adsorbermitte $T_{m,i}$ [°C] und des n-Butan-Massenanteils y_B^U [-] am Umgebungsanschluss als Funktion der Zeit t [h] für einen Sorptionszyklus bei hoher Spülrate (AD1+DE1+AD2) – vgl. Tab. 5.3.

Auch die Modellanpassung für den Sorptionszyklus mit hoher Spülrate ergibt eine deutlich positive Auswirkung der Parameteroptimierung auf das Sorptionsverhalten im Festbett – vgl. Abb. 6.10. Die Durchbruchskurve der zweiten Adsorptionsphase stimmt zwischen Modell und Versuch weitestgehend überein. Dies spiegelt sich vor allem in den Temperaturprofilen wider, die diesmal lokal zu einer vergleichbaren Zeit ansteigen und in ihrem Gradienten besser übereinstimmen. Die sich einstellenden Temperaturmaxima sind im Modell weiterhin zu hoch, da das Temperaturniveau aus der davor stattfindenden Desorptionsphase überhöht bleibt. Der Grund hierfür ist, dass innerhalb des Desorptionsvorgangs die jeweiligen Temperaturen nicht stark genug abfallen und sich damit für die nachgeschaltete Adsorptionsphase zu hohe Anfangstemperaturen ergeben. Entsprechend treten während dieser Beladungsphase erhöhte Absolutwerte in den Temperaturprofilen auf. Gleichwohl

sind die Temperaturprofile mit denen des Experimentes vergleichbar, sodass hierbei von einer ähnlichen Vorbelastung ausgegangen werden kann. Eine Modellanpassung durch die Variation des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten reicht allein nicht aus, um den im Modell limitierten Wärmeabtransport zwischen der Partikel- und Bulkfluidphase aufzuheben. Dazu ist die mit hohem numerischen Rechenaufwand verbundene Auflösung der Partikelkoordinate und folglich der im Partikel transienten sowie ortsabhängigen Wärme- und Stofftransportprozesse notwendig. Für die in der vorliegenden Arbeit zu betrachtenden Sorptionsprozesse ist allerdings der Detaillierungsgrad des entwickelten Adsorbermodells ausreichend.

Nach der positiven Modellvalidierung der Sorptionsprozesse im Adsorbermodell lässt sich darauf aufbauend im nächsten Schritt die simulative Bewertung des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells mit thermischer Adsorberoptimierung durch PCM durchführen.

7

Bewertung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements

Die Bewertung des Zusammenspiels in der Entstehung und Nachbehandlung von Kraftstoffdampf im Tankentlüftungssystem (TES) ist ein elementarer Bestandteil des Kraftstoffdampfmanagements in PKW. Der entscheidende Faktor im Hinblick auf die Reduzierung von Kraftstoffdampfmmissionen und damit der Entwicklung einer effektiven Variante des Kraftstoffdampfmanagements ist die thermische Optimierung des Adsorbers durch Latentwärmespeicher. Es obliegt der vorliegenden Diskussion diese Hypothese zu bestätigen und das damit verbundene Optimierungspotenzial aufzuzeigen. Angelehnt an reale PKW-Adsorber wird dazu das in Kap. 5 hergeleitete Adsorbermodell mit einer Mehrkammergeometrie verwendet. Darin sind zwei Festbetten über eine Trennwand separat voneinander angeordnet. Diese fungiert als PCM-Kammer für die Temperierung der Sorptionsprozesse in den umliegenden Festbetten, in der ein Latentwärmespeicher durch eine dünne Aluminiumhülle makroverkapselt ist. In Bezug auf die Referenzsimulation ohne PCM wird diese Trennwand als reiner Feststoff aus Polyamid modelliert.

Ein Nachweis über das Optimierungspotenzial des effektiven Kraftstoffdampfmanagements erfolgt unter Berücksichtigung realitätsnaher und damit anwendungsrelevanter Rahmenbedingungen (vgl. Kap. 3.1) durch die numerische Simulation repräsentativer Prüfzyklen. Bewertet wird zunächst die Kraftstoffdampfproduktion im Tank, welche die Emissionsquelle im TES darstellt und die Kraftstoffdampfverarbeitung im nachgeschalteten Adsorber maßgeblich beeinflusst. Der nächste Schritt umfasst die Bewertung der dynamischen Ad- und Desorptionsprozesse im Adsorber. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Analyse des Sorptionsverhaltens. Neben der Auswertung kinetischer und energetischer Charakteristika ist ein weiterer Kernpunkt das Aufzeigen dynamischer Randeffekte innerhalb der Festbetten. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgt anschließend die Bewertung der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM. Es wird der Einfluss des latenten Phasenübergangs in PCM auf das Sorptionsverhalten im Festbett erörtert und hierzu relevante Wirkungsmechanismen beschrieben. Als Ergebnis dieser Auswertung resultiert die Auswahl eines geeigneten Latentwärmespeichers für das effektive Kraftstoffdampfmanagement. Im letzten Teil dieses Kapitels werden die Auswirkungen der thermischen Adsorberoptimierung auf gesetzliche Prüfscenarien für PKW-Adsorber in Form von SHED-Tests dargelegt, in denen die Kraftstoffverdampfung im Tank mit der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber gekoppelt simuliert wird.

7.1 Kraftstoffdampfproduktion im Tank

Ein wesentlicher Bestandteil des effektiven Kraftstoffdampfmanagements ist die Bestimmung der Menge an verdampfenden Kraftstoff im Tank. Die Berechnung der Kraftstoffdampfproduktion basiert auf dem in Kap. 5.2 hergeleiteten Kraftstoffverdampfungsmodell und ist abhängig von tankspezifischen Parametern (Füllstand, Tankvolumen) und den anliegenden Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Kraftstoffzusammensetzung). Letztere werden in der vorliegenden Arbeit durch die Auswahl der Prüfzyklen festgelegt – siehe dazu Kap. 3.1.2 und Kap. 5.1.2. Dabei findet innerhalb der mehrstündigen Diurnal-Phase (DI) als Teil des SHED-Tests durch eine Zunahme der Tanktemperatur eine Kraftstoffverdampfung im Tank statt. Je nach Testfall ist neben der Tanktemperatur auch die Kraftstoffzusammensetzung unterschiedlich und folglich auch das Verdampfungsverhalten. Die Auswirkungen der einzelnen Einflussparameter auf die Verdampfung des flüssigen Kraftstoffes werden in den nachfolgenden beiden Abschnitten untersucht.

7.1.1 Einfluss der Temperatur und Kraftstoffsorte

Je nach Prüfscenario besteht die Diurnal-Prüfung aus bis zu drei identischen Zyklen. Als Prüfkraftstoffe werden dabei für den eintägigen europäischen Prüfzyklus (EU-1D) und das dreitägige Worst-Case-Szenario (WC-3D) jeweils der vergleichsweise leichtsiedende Testkraftstoff EU-TK mit einem RVP von 56,02 kPa angenommen und für die beiden zwei- sowie dreitägigen US-amerikanischen Tests (CA-2D, CA-3D) der Prüfkraftstoff CA-TK mit einem geringeren RVP von 44,8 kPa eingesetzt – vgl. Tab. 4.1. Die Ergebnisse der Tankatmungsprüfungen sind in Abb. 7.1 in Form der Kraftstoffdampfmenge und der dazugehörigen Tanktemperatur als Funktion der Prüfdauer gezeigt.

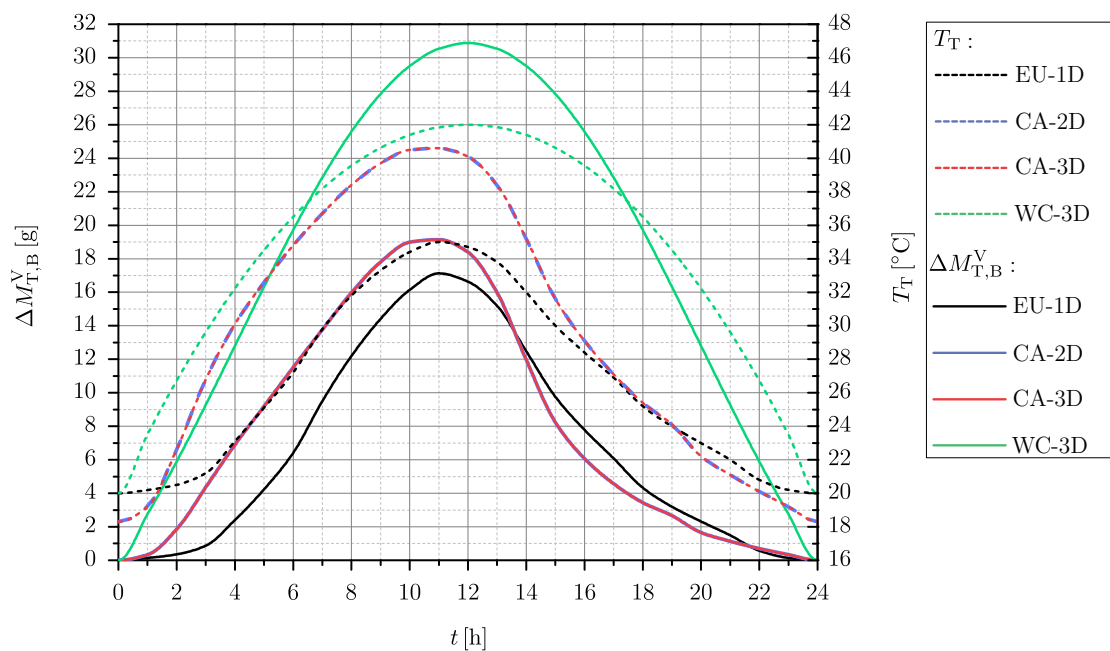


Abbildung 7.1: Kraftstoffverdampfung im Tank während des ersten Diurnals als Teil des SHED-Tests. Gezeigt ist die generierte n-Butan-Masse $\Delta M_{T,B}^V$ [g] mit der dazugehörigen Tanktemperatur T_T [°C] für einen Tank mit einem Nettovolumen von 60 l bei einem Füllstand von 40 % als Funktion der Zeit t [h].

Die Abhängigkeit der Kraftstoffverdampfung von der Tanktemperatur ist deutlich zu erkennen. Im Bereich positiver Temperaturgradienten nimmt die Dampfmasse an n-Butan zu. Dies gilt in umgekehrter Weise für negative Temperaturgradienten. Im Vergleich zu den gesetzlichen Prüfzyklen weist das Worst-Case-Szenario das höchste Temperaturniveau auf. Darin wird nach zwölf Stunden eine Maximaltemperatur von 42 °C erreicht und dazugehörig eine n-Butan-Dampfmasse von $\Delta M_{T,B}^V = 30,88 \text{ g}$ generiert. Im EU-1D fällt die Maximaltemperatur um sieben Grad Celsius geringer aus und die maximale Kraftstoffdampfmasse beläuft sich nach elf Stunden auf 17,13 g. Eine Gegenüberstellung mit dem WC-3D-Szenario zeigt, dass im letzteren Szenario 44,53 % mehr Kraftstoffdampf generiert wird, obwohl die Temperaturerhöhung lediglich 16,67 % entspricht. Da in beiden Testvarianten der gleiche Kraftstoff zum Einsatz kommt, lässt sich der Unterschied in der Kraftstoffdampfproduktion allein auf das Temperaturprofil zurückführen. An der Stelle wirkt sich die Temperaturerhöhung in einem nichtlinearen Anstieg des Dampfdruckes (vgl. Gl. (5.32)) aus, wodurch ebenfalls die Dichte (vgl. Gl. (5.33)) und folglich $\Delta M_{T,B}^V$ (vgl. Gl. (5.35)) überproportional zunehmen. In beiden US-amerikanischen Prüfzyklen CA-2D und CA-3D sind die Temperaturverläufe identisch und es werden nach elf Stunden bei einer Maximaltemperatur von 40,6 °C jeweils 19,14 g an Kraftstoffdampf produziert. Im Vergleich zu dem europäischen Prüfzyklus liegt hierbei ein deutlich größeres Temperaturniveau von bis zu 5,6 °C vor, das einer Zunahme von 13,79 % entspricht. Zur gleichen Zeit wird allerdings nur 2,01 g und damit 10,50 % mehr Kraftstoffdampf freigesetzt. Trotz eines geringer siedenden Kraftstoffes im USA-Fall führt das höhere Temperaturniveau zu einer stärkeren Kraftstoffverdampfung gegenüber dem EU-1D. Während der Tankatmungsprüfung ändert sich neben der Kraftstoffdampfmasse auch der Massenanteil $y_{T,i}$ der einzelnen Komponenten. Dieser stellt nicht nur einen Indikator für die Art der Verdampfung (Verdunstung, Sieden), sondern auch eine entscheidende Größe für Sorptionsverhalten im Adsorber dar. In Abb. 7.2 ist für die vollständigen Prüfzyklen der Verlauf der Gesamtmasse des Gasgemisches im Tank ΔM_T^V mit dem dazugehörigen Profil des n-Butan-Massenanteils $y_{T,B}$ gezeigt.

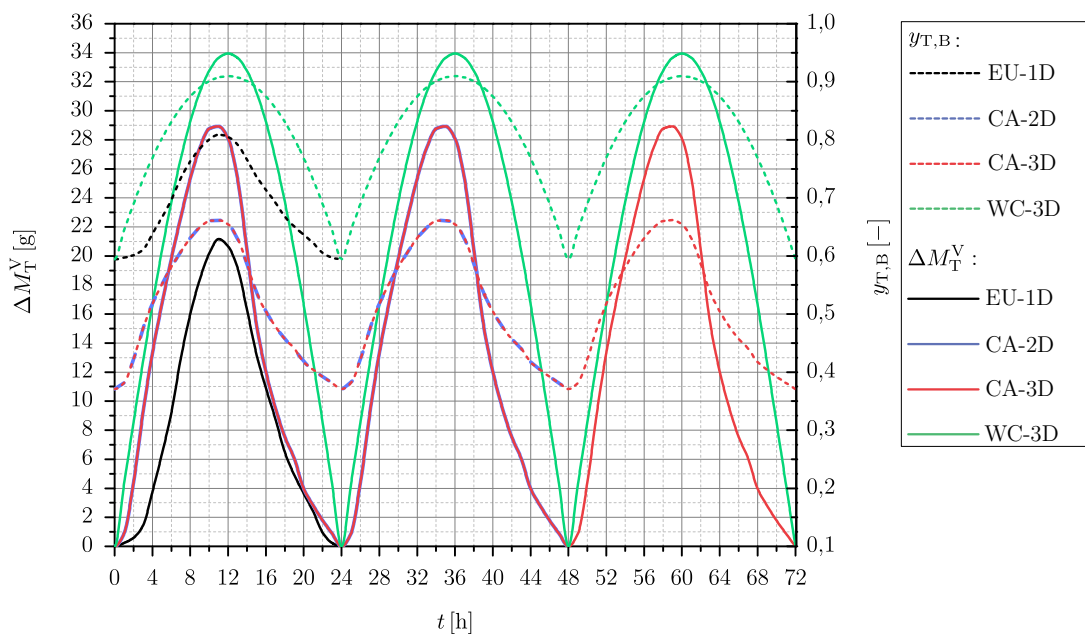


Abbildung 7.2: Kraftstoffverdampfung im Tank während des ersten Diurnals als Teil des SHED-Tests. Gezeigt ist die Gesamtmasse an Kraftstoffdampf-Stickstoffgemisch im Tank ΔM_T^V [g] mit dem dazugehörigen Massenanteil $y_{T,B}$ [-] für einen Tank mit einem Nettovolumen von 60 l bei einem Füllstand von 40 % als Funktion der Zeit t [h].

Zu Beginn der Kraftstoffverdampfung befinden sich in der Gasphase des Tanks n-Butan und Stickstoff. Mit voranschreitender Verdampfung nimmt die produzierte Gesamtmasse der Dampfphase ΔM_T^V um den Anteil der verdampften Menge an n-Butan $\Delta M_{T,B}^V$ zu. Innerhalb des offenen Tanksystems wird deshalb hinsichtlich der Einhaltung eines konstanten Tankdruckes der gleiche Anteil an Gesamtmasse aus dem Tank in Richtung Adsorber ausgetragen – vgl. Gl. (5.44). Demnach nimmt $y_{T,B}$ mit steigender Temperatur zu. Auf der anderen Seite führt die Abkühlung des Tankinhaltes infolge des Druckausgleichs zu einer Rückströmung an frischem Stickstoff in den Tank, der über den Adsorber aus der Umgebung angesaugt wird. Dies bewirkt eine Abnahme des n-Butan-Massenanteils. Erkennbar ist zudem, dass in jedem Testfall $y_{T,B}$ stets unter Eins bleibt und sich das Kraftstoffgemisch somit durchgehend unter dem Siedepunkt befindet. Angesichts dessen entspricht die Kraftstoffverdampfung einem reinen Verdunstungsprozess. Ferner lässt sich im EU-1D-Szenario gegenüber den CA-2D- und CA-3D-Varianten trotz einer geringeren Tanktemperatur ein höherer n-Butan-Massenteil feststellen. Dieses Verhalten ist auf den leichter siedenden Prüfkraftstoff EUSP-TK zurückzuführen.

7.1.2 Einfluss des Füllstandes

Je nach Füllstand kann die Kraftstoffdampfproduktion im Tank variieren. Für die Bewertung der Kraftstoffdampfproduktion im TES während des Fahrzeugbetriebs ist es deshalb wichtig, diesen Einfluss zu analysieren. Dazu wird nachstehend am Beispiel gesetzlicher Prüfverfahren der Füllstand ausgehend des Standardwertes von $f^L = 40\%$ einerseits auf $f^L = 10\%$ verringert und andererseits auf $f^L = 90\%$ erhöht¹. Es wird die generierte Dampfmenge an n-Butan in Abhängigkeit des Füllstandes während des ersten DI der Tankatmungsprüfung ausgewertet. Die dazugehörigen numerischen Simulationsergebnisse sind für den EU-1D-Fall in Abb. 7.3(a) und für die CA-2D- bzw. CA-3D-Varianten in Abb. 7.3(b) gezeigt.

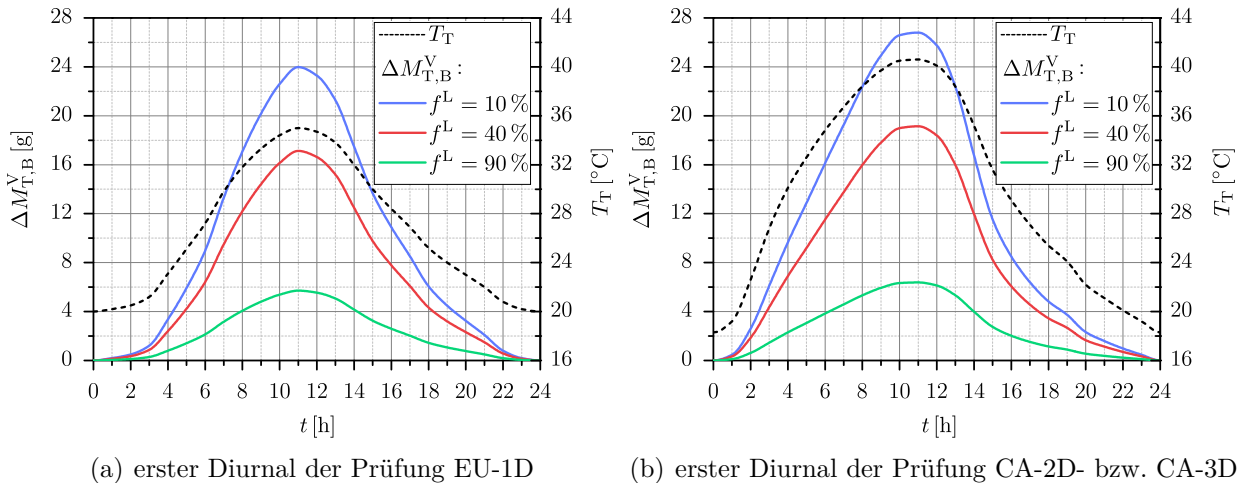


Abbildung 7.3: Kraftstoffverdampfung im Tank während des ersten Diurnals als Teil des SHED-Tests für verschiedene Füllstände f^L [–]. Gezeigt ist die generierte n-Butan-Masse $\Delta M_{T,B}^V$ [g] mit der dazugehörigen Tanktemperatur T_T [°C] als Funktion der Zeit t [h].

¹ Entsprechend der Modellbildung aus Kap. 5.2 wird bei einer Änderung des Füllstandes näherungsweise von einer konstanten Größe der Dampf-Flüssigkeit-Phasengrenze ausgegangen.

In allen Prüfzenarien ist der Einfluss des Füllstandes auf das Verdampfungsverhalten im Tank deutlich zu erkennen. Mit abnehmendem Füllstand erhöht sich erwartungsgemäß die Kraftstoffdampfmenge. In Zahlen ausgedrückt führt eine Verringerung des Füllstandes auf 10 % im Fall EU-1D insgesamt zu einer Erhöhung der Kraftstoffdampfmasse von 6,85 g auf 23,98 g und die Vergrößerung des Füllstandes auf 90 % zu einer Abnahme von 11,43 g auf lediglich 5,7 g. Bezogen auf die Kraftstoffverdampfung im CA-2D- bzw. CA-3D-Test nimmt die maximal generierte n-Butan-Masse für $f^L = 90\%$ um 12,76 g auf 6,38 g ab und für $f^L = 10\%$ um 7,66 g auf 26,80 g zu. Die Änderungen des Füllstandes resultieren im europäischen sowie den beiden US-amerikanischen Zyklen in einem vergleichbaren Verdampfungsverhalten. Da sich im offenen Tank zu keinem Zeitpunkt ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann, schreitet auch der Verdunstungsprozess stets voran. Mit einem größeren Gasvolumen im Tank muss folglich eine höhere Menge an Kraftstoff verdampfen (vgl. Gl. (5.35)), um damit den konstanten Tankdruck im offenen System einhalten zu können. Da der Kraftstoffdampfdruck unabhängig von dem Gasvolumen ist und sich der n-Butan-Massenanteil über das Verhältnis aus dem Dampfdruck zum (konstanten) Tankdruck berechnet (vgl. Gl. (5.37)), bleibt der n-Butan-Massenanteil unabhängig von dem Füllstand.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im kritischen WC-3-Fall mit dem darin höchsten Temperaturniveau und einem vergleichsweise leichter siedenden Kraftstoff (EU-TK) die Kraftstoffdampfproduktion im Tank am höchsten ausfällt. In Bezug auf die gesetzlichen Prüfzyklen ergibt sich im dreitägigen SHED-Test CA-3D, trotz des geringer siedenden Kraftstoffes (CA-TK), die größte Kraftstoffdampfmenge. Dies beruht auf dem dabei vorliegenden hohen Temperaturniveau.

7.2 Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber

Nachdem das Kraftstoffverdampfungsverhalten im Tank und damit gleichzeitig die Zulaufbedingungen während des Beladungsprozesses im Adsorber für diverse Prüfzyklen erschlossen sind, lässt sich darauf basierend die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber auswerten. Im ersten Schritt wird hierzu das Sorptionsverhalten im Adsorber während repräsentativer Beladungs- und Regenerationsphasen als Teil des SHED-Tests unter konstanten Zulaufbedingungen bewertet. Aufbauend auf den hieraus resultierenden Erkenntnissen erfolgt im weiteren Verlauf des Kapitels das Aufzeigen der thermischen Adsorberoptimierung durch den Einsatz von PCM. In Hinblick auf eine vollständige Beschreibung des dynamischen Sorptionsverhaltens in der Adsorbensschüttung ist es erforderlich, die mehrdimensionalen Profile der einzelnen Lösungsvariablen des Adsorbermodells zu erschließen. Dazu zählen die Temperatur, Massenanteile, Beladung und das Geschwindigkeitsfeld. Gleichzeitig lässt sich über die thermodynamische Schließbedingung mit dem n-Butan-Massenanteil direkt der dazugehörige Stickstoffanteil ($y_N = 1 - y_B$) berechnen. Ferner wird die aktuelle n-Butan-Beladung X_B fortan auf die maximale n-Butan-Beladung im Adsorbens X_B^{\max} bezogen und damit in Form einer Relativbeladung ausgedrückt. Auf diese Weise lässt sich die Aufnahmekapazität des Festbettes besser verdeutlichen.

7.2.1 Adsorptionsverhalten in Beladungsphasen

Für die Bewertung des Adsorptionsverhaltens wird ausgehend vom SHED-Test der Prüfabschnitt der Vorkonditionierung (VK) herangezogen. Angesichts der darin konstanten Zulaufbedingungen

eignet sich dieser Testabschnitt besonders gut für die Evaluierung des Adsorptionsverhaltens im Adsorber. Während der VK wird dem Adsorber über den Motor-/Tankanschluss ein konstanter n-Butan-Stickstoffstrom mit $\dot{M}_{VK}^{V, \text{ein}} = 100 \text{ g h}^{-1}$ bei je einem Massenanteil von $y_i^{\text{ein}} = 0,5$ zugeführt. Die Anfangs-, Zulauf- und Umgebungstemperaturen sind identisch und konstant bei $T^0 = T^{\text{ein}} = T_{\infty} = 23,5^\circ\text{C}$. Zu Beginn der VK liegt ein frisches Festbett mit reinem Stickstoff vor. Der genaue Prüfablauf ist an der Stelle aus Kap. 5.1.2 zu entnehmen. Nachfolgend wird im ersten Schritt die Beladungscharakteristik im Adsorber nach einer typischen Beladungsdauer während der VK von $t = 1 \text{ h}$ ausgewertet. In Abb. 7.4 sind die dazugehörigen numerischen Simulationsergebnisse in Form von 2D-Profilen der einzelnen Lösungsvariablen dargestellt.

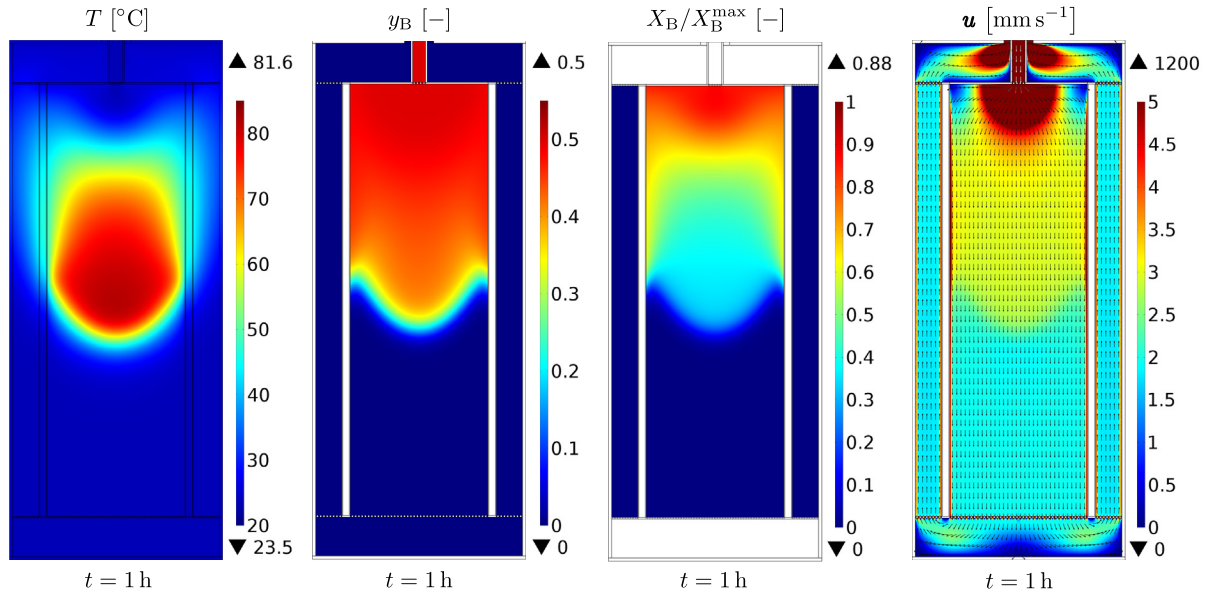


Abbildung 7.4: Adsorptionsverhalten in der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) nach einer Beladungszeit von $t = 1 \text{ h}$. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [$^\circ\text{C}$], des n-Butan-Massenanteils y_B [-], der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{max} [-] sowie des Geschwindigkeitsfeldes u [mm s^{-1}]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

An den Verläufen der einzelnen Lösungsvariablen lässt sich die Massentransferzone (MTZ) im inneren Festbett deutlich erkennen. Innerhalb der MTZ steigt, bedingt durch die freiwerdende Sorptionsenthalpie, die Temperatur stark an. Im noch unbeladenen Bereich vor der MTZ ist die Festbetttemperatur nahezu unverändert und es liegt reiner Stickstoff vor. Folglich ist an dieser Position die Beladung auf dem frischen Adsorbens Null. Hinter der MTZ kühlt die Schüttung durch Abklingen des Adsorptionsprozesses wieder ab. In diesem Gebiet nähert sich der n-Butan-Massenanteil der Bulk-Fluidphase dem konstanten Zulaufwert von $y_B^{\text{ein}} = 0,5$ an, da für die gegebenen Betriebsbedingungen kein n-Butan mehr aufgenommen werden kann. Dies bestätigt ebenfalls die Betrachtung der relativen Beladung, die an diesem Ort bereits sehr hoch ist. Erst durch eine Abkühlung des Festbettes könnte eine weitere Adsorption stattfinden. Da es sich im vorliegenden Adsorbermodell um ein nicht-adiabates System handelt, erfolgt der Abtransport der Adsorptionswärme primär durch radiale Wärmeleitung in Richtung des Adsorbermantels, an dessen äußeren Oberfläche die Wärme durch natürliche Konvektion an die kältere Umgebung übertragen wird. Sekundär tragen ebenfalls die axiale Wärmeleitung sowie der konvektive Fluidstrom im Festbett die generierte Adsorptionswärme von der Beladungszone ab.

Innerhalb der MTZ sind drei wesentliche Effekte erkennbar. Zum einen ist an Stellen hoher gegenüber Bereichen niedriger Temperatur der n-Butan-Massenanteil sowie die relative Beladung geringer und die Strömungsgeschwindigkeit höher. Zum anderen eilt in der Mitte des inneren Festbettes die Beladungsfront den Randbereichen voraus. Ferner entwickeln sich gleichzeitig an den angrenzenden Wänden des Festbettes Randeffekte, die den n-Butan-Massenanteil, die relative Beladung aber auch die Strömungsgeschwindigkeit ansteigen lassen. Der erste Effekt lässt sich auf die ungünstige Adsorptionsfähigkeit bei hohen Temperaturen zurückführen. Hierbei verschiebt sich das thermodynamische Sorptionsgleichgewicht entsprechend dem BET-Isothermenfeld in Richtung niedriger Beladungen – vgl. Kap. 3.4.2. Infolgedessen sinkt der Adsorptivanteil im Adsorbens und die relative Beladung fällt geringer aus. Dennoch ist während dieser Phase der Adsorptionsprozess weiterhin nicht beendet, da der Massenanteil an n-Butan in der Bulk-Fluidphase noch nicht den Wert im Zulauf erreicht hat. Die hohen Temperaturen sowie die adsorptionsbedingte Abnahme des n-Butan-Massenanteils, das bezogen auf die Molmasse im Vergleich zu Stickstoff schwerer ist, führen gemeinsam zu einer Abnahme der Fluiddichte in der Bulk-Fluidphase und folglich zu einer Erhöhung der lokalen Strömungsgeschwindigkeit. Der Grund für den zweiten Effekt eines Voreilens der MTZ in der Festbettmitte lässt sich durch zwei wesentliche Eigenschaften des Adsorptionsprozesses erklären. Einerseits bewirkt die zentrale Einströmung über den Motor-/Tankanschluss einen erhöhten Impuls in der Mitte des inneren Festbettes im Vergleich zu dessen Randbereich. Andererseits wirken sich die niedrigen Temperaturen an den Rändern der Schüttung positiv auf die Beladung aus, wodurch in diesen Bereichen der Massenstrom im Verhältnis zu der Fluiddichte stärker abfällt. Folglich nimmt auch die Strömungsgeschwindigkeit insgesamt ab. Dieses Verhalten ändert sich in unmittelbarer Nähe zu den Festbettwänden und der dritte zuvor beschriebene Effekt einer Beschleunigung der Fluidmasse tritt ein. Für die genauere Beschreibung der genannten Randeffekte ist in Abb. 7.5 das Strömungsprofil zusammen mit der Bettporosität dargestellt.

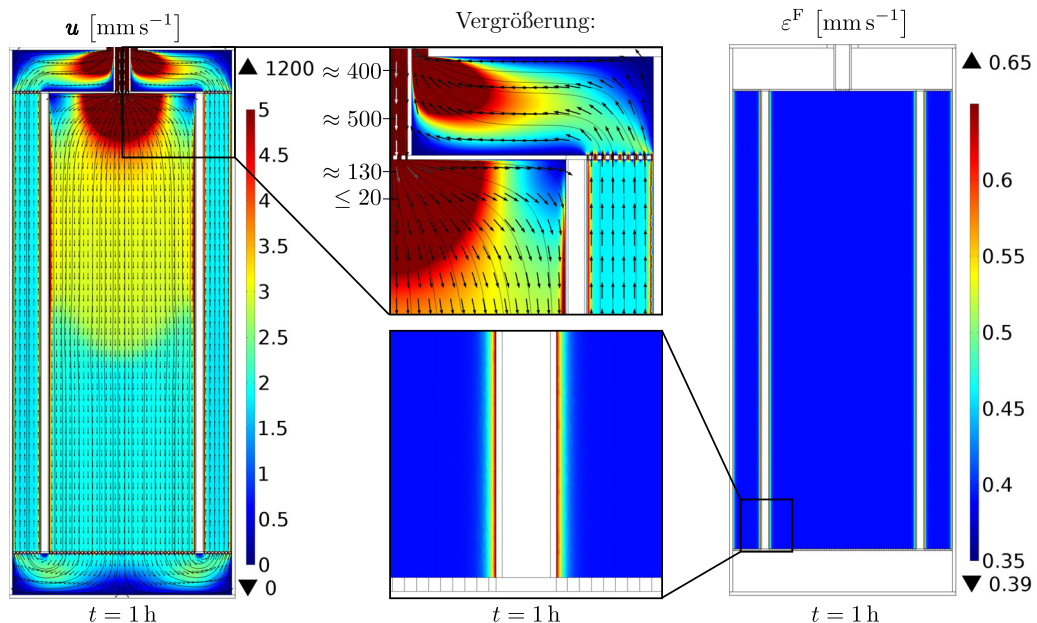


Abbildung 7.5: Strömungsprofil und Bettporosität in der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) nach einer Beladungszeit von $t = 1 \text{ h}$. Gezeigt ist das 2D-Profil des Geschwindigkeitsfeldes u [mm s^{-1}] mit einer zusätzlichen Veranschaulichung des Geschwindigkeitsverlaufs durch Vektorpfeile und Strömungslinien sowie der 2D-Verlauf der Bettporosität ε^F $[-]$. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Im Adsorber treten besonders an Stellen mit einer Querschnittsverengung starke Geschwindigkeitsunterschiede auf. Dies zeigt sich vorwiegend in den engen Durchströmungskanälen im Zu- und Ablaufbereich sowie den Lochblechspalten, in denen die Fluidmasse durch einen geringen Strömungsquerschnitt signifikant beschleunigt wird. Um das Geschwindigkeitsprofil trotz des hohen Wertebereiches im gesamten Adsorber visualisieren zu können, ist in Abb. 7.5 die Farbskala des zweidimensionalen Geschwindigkeitsfeldes auf maximal 5 mm s^{-1} angesetzt und zusätzlich dazu ein Farbverlauf in den Vektorpfeilen (von der Farbe Weiß bis Schwarz) hinzugefügt. Die zunehmende Helligkeit der Vektorpfeile symbolisiert höhere Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeitsverteilung ist in beiden Sorptionskammern global gesehen gleichmäßig und somit hinsichtlich der Ausnutzung der AKZ des Adsorbens vorteilhaft. Im noch unbeladenen Gebiet vor der MTZ beträgt die mittlere Geschwindigkeit im Festbett ca. $2 - 2,5 \text{ mm s}^{-1}$. Innerhalb der MTZ ist diese, infolge der dort erhöhten Temperaturen und somit geringeren Fluidichte, etwas höher und liegt bei etwa $3 - 3,3 \text{ mm s}^{-1}$. Im Einströmkanal des Motor-/Tankanschlusses ist die Geschwindigkeit, bedingt durch den engen Querschnitt, um mehrere Größenordnungen mit ca. $400 - 500 \text{ mm s}^{-1}$ wesentlich höher. Am oberen Lochblech treten lokal in einem sehr geringen Strömungsdurchmesser von 1 mm kurzzeitig Geschwindigkeiten von bis zu 1200 mm s^{-1} auf. Beim Aufprall der Strömung auf das innere Festbett kommt es infolge einer gleichzeitigen Querschnittserweiterung zu einer Expansion des Fluides, wodurch die mittlere Geschwindigkeit schlagartig unter 150 mm s^{-1} absinkt. Da die Einströmung zentral ist, treten insbesondere in der Kammermitte höhere Geschwindigkeiten als am Rand des Festbettes auf. Im oberen Eckbereich der Adsorbensschüttung entstehen angesichts des zentralen Impulses Totwassergebiete, in denen die Fluidmasse nur im begrenzten Maße hineinströmt. Ein Vergleich mit Abb. 7.4 zeigt, dass dort dementsprechend weniger n-Butan adsorbiert wird und die relative Beladung niedriger ausfällt. Auch in der oberen Fluidkammer treten bedingt durch die geometrischen Strömungswege Totwassergebiete auf, die allerdings im Gegensatz zu denen im Festbett nicht relevant für die AKZ des Adsorbers sind. Ein weiteres Strömungsphänomen sind die zuvor erwähnten Randeffekte, die auf die Bettporosität zurückzuführen sind und eine Beschleunigung der Fluidmasse am Rand bewirken. Die Betrachtung des Porositätsprofils im Festbett aus Abb. 7.5 ergibt eine deutliche radiale Zunahme der Bettporosität in Richtung der Festbettwände. Dieser Verlauf stellt sich durch die im Adsorbermodell angesetzte monotone Porositätsfunktion ein, worin eine geringere Packungsdichte der Adsorbensschüttung im Randbereich berücksichtigt wird – vgl. Abb. 3.14 und Gl. (3.104). Eine große Bettporosität erhöht, durch den sich dadurch einstellenden geringeren Strömungswiderstand, die Fluidgeschwindigkeit im Festbett, sodass die Fluidmasse entlang der Randbereiche schneller transportiert werden kann. Direkt an den Festbettwänden nimmt die Geschwindigkeit wiederum infolge der Haftbedingung den Wert Null an.

Nachdem das Adsorptionsverhalten zu einem bestimmten Zeitpunkt erschlossen ist, stellt sich die Frage, wie der Verlauf der MTZ über den Adsorptionsprozess bis zu dem Gesamtdurchbruch im Adsorber aussieht. Diese Fragestellung gilt es mit Hilfe der nachstehenden Auswertung für ausgewählte Beladungszeitpunkte zu beantworten. Hierzu ist in Abb. 7.6 der Verlauf der Temperatur, des n-Butan-Massenanteils sowie der dazugehörigen Relativbeladung dargestellt. Da sich das Geschwindigkeitsprofil während der Adsorptionsphase nur geringfügig ändert, wird an der Stelle aus Übersichtsgründen auf die Visualisierung des Geschwindigkeitsfeldes verzichtet. Als repräsentative Auswertungszeitpunkte werden der erste Berechnungszeitpunkt nach 100 s, die Durchbruchzeit im inneren Festbett bei $t_{\text{DB1}} = 7600 \text{ s}$, der äußeren Sorptionskammer bei $t_{\text{DB2}} = 17500 \text{ s}$ und jeweils ein Zeitpunkt nach der halben Durchbruchzeit, demnach bei $t = 3800 \text{ s}$ und $t = 12600 \text{ s}$ betrachtet.

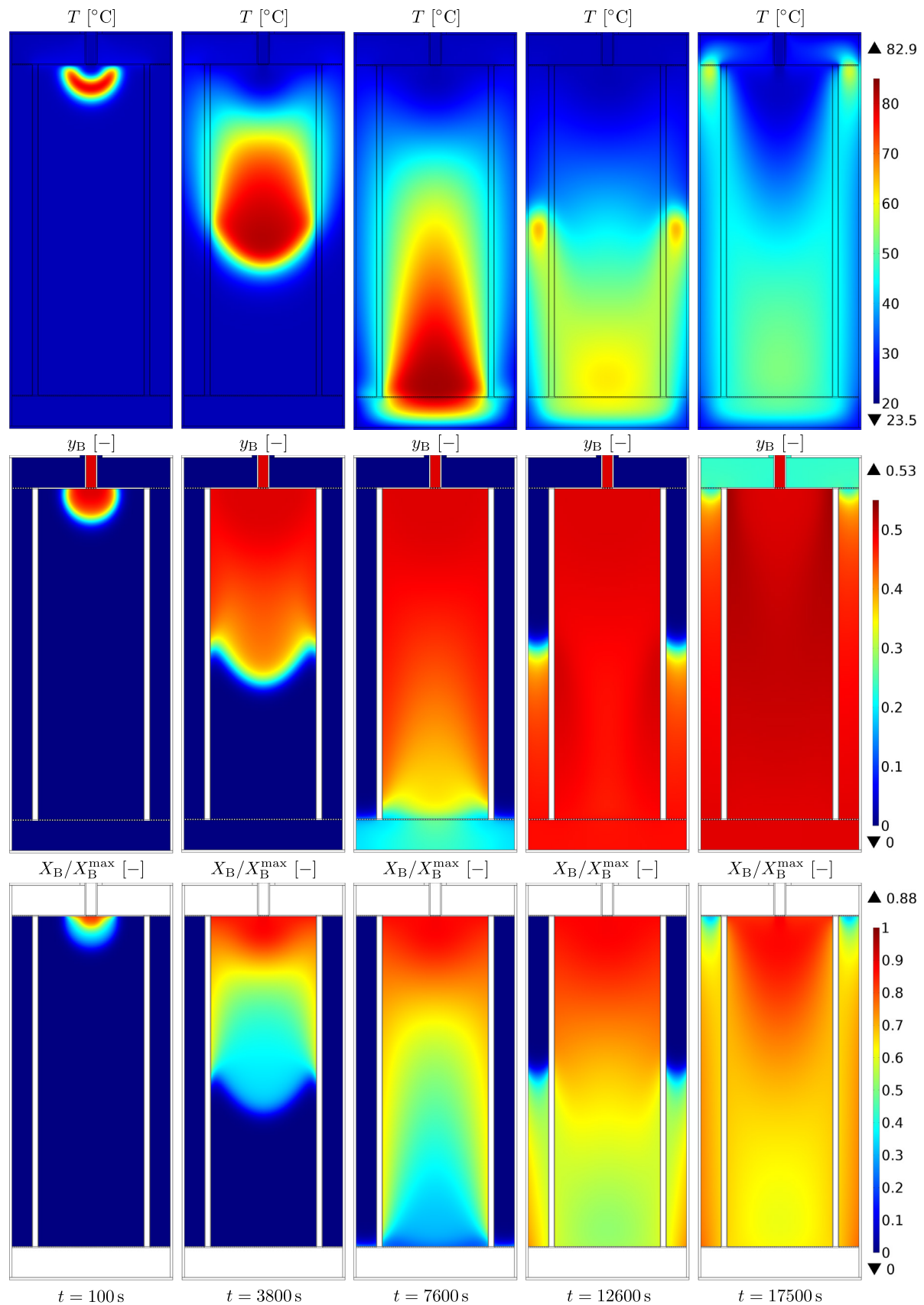


Abbildung 7.6: Adsorptionsverhalten während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Beladungszeiten. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C], des n-Butan-Massenanteils y_B [-] sowie der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] als Funktion der Zeit t [s]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Kurz nach Beginn des Adsorptionsprozesses bei $t = 100\text{ s}$ ist der Strömungsimpuls im zentralen Festbettbereich deutlich zu erkennen. Anfangs wird zunächst die Mitte des Festbettes beladen und mit fortschreitender Adsorption auch die Randbereiche. Mit zunehmender Simulationszeit wandert die MTZ weiter (axial) entlang des Festbettes bis diese nach 7600 s das Ende der inneren Adsorbensschüttung erreicht. Ab diesem Zeitpunkt strömt neben Stickstoff jetzt auch n-Butan in die zweite Sorptionskammer ein. Anschließend erfolgt die Beladung des noch frischen äußeren Festbettes und gleichzeitig eine partielle Adsorption in der abkühlenden inneren Sorptionskammer bis es im äußeren Festbett nach 17500 s zu einem Durchbruch kommt. Dieser findet statt, sobald am jeweiligen Kammerende mit $y_B = y_B^{\text{ein}}/2 = 0,25$ die Hälfte des Zulauf-Massenanteils erreicht ist. Die Betrachtung des Temperaturverlaufs zeigt hinter und in der MTZ eine starke Temperaturverteilung mit zunehmender Beladungszeit. Gerade das erste Festbett kühlt im Vergleich zur äußeren Sorptionskammer sehr langsam ab. Letztere grenzt direkt an die äußere Adsorberwand an. An dieser findet durch natürliche Konvektion eine Wärmeübertragung in die Umgebung statt. Dementsprechend sind auch die absoluten Temperaturen im zweiten Festbett deutlich geringer als im ersten und das Temperaturprofil wesentlich homogener. Ein weiterer Grund für die geringere Aufheizung der äußeren Sorptionskammer ist deren geometrisch bedingter kleinerer Strömungsquerschnitt, in dem radial gesehen weniger Adsorbenspartikel aneinander angrenzen. Infolgedessen kann hierbei lokal weniger Wärme gespeichert werden. Die stärkere Wärmeabfuhr des zweiten Festbettes führt im Randbereich gegenüber der Kammermitte zu einer intensiveren Adsorption. Ein Vergleich der Sorptionseigenschaften zwischen dem Durchbruch im ersten Festbett bei $t = 7600\text{ s}$ mit dem Zeitpunkt für $t = 12600\text{ s}$ verdeutlicht, dass die Abkühlung des ersten Festbettes nach weiterer Wanderung der MTZ zu einer höheren Beladung führt. Folglich steigt in diesem Gebiet der n-Butan-Massenanteil weiter an und nähert sich der Eingangskonzentration. Während des Durchbruchs im äußeren Festbett bei $t = 17500\text{ s}$ ist auf Grund der stellenweise weiterhin stark aufgeheizten Schüttung die Verteilung der Adsorbensbeladung sehr heterogen und folglich die Beladungskapazität unzureichend ausgenutzt. Beispielsweise herrscht zum Zeitpunkt des Durchbruchs der zweiten Sorptionskammer am Ende des inneren Festbettes weiterhin eine mittlere Temperatur von etwa $50 - 55^\circ\text{C}$, sodass dort eine Beladung von lediglich etwa 60% erreicht wird. An der Stelle besteht die Möglichkeit durch eine Kühlung des Festbettes das Adsorptionspotenzial zu steigern. Dies wird im späteren Verlauf des Kapitels anhand der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM realisiert.

Durch den ablaufenden Adsorptionsprozess in der äußeren Sorptionskammer wird die darin freigesetzte Adsorptionswärme zum Teil konduktiv durch die Trennwand in das innere Festbett übertragen. Dabei kommt es zu einer Aufheizung der bereits beladenen Adsorbensschüttung. Dies bewirkt wiederum eine Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes hin zu einer Begünstigung der Desorption. Ein Vergleich der numerischen Simulationsergebnisse bzgl. der Relativbeladung und des n-Butan-Massenanteils für die Zeitpunkte $t = 12600\text{ s}$ sowie $t = 17500\text{ s}$ lässt den eintretenden Desorptionsvorgang erkennen. Im oberen Randbereich des inneren Festbettes kann mit zunehmender Simulationszeit eine Abnahme der Beladung festgestellt werden. In diesem Bereich ist die Adsorbensschüttung durch Wärmeleitung aus der äußeren Sorptionskammer stärker aufgeheizt, wodurch günstige Bedingungen für eine stellenweise Desorption geschaffen sind. Dieses Phänomen zeigt sich ebenfalls anhand der Gegenüberstellung des Adsorptiv-Massenanteils. An Positionen abnehmender Beladung ist der n-Butan-Massenanteil mit $y_B = 0,53$ höher als im Zulauf. Dies ist jedoch nur möglich, sofern n-Butan von der Partikeloberfläche in die Bulk-Fluidphase übertragen wird und damit (wie im vorliegenden Fall) desorbiert. Eine weitere elementare Erkenntnis aus der Auswertung der Beladungscharakteristik ist, dass im Gegensatz zu dem inneren im äußeren Festbett die Beladungsfront im Randbereich schneller abläuft als in der Kammermitte. Einerseits bewirkt die

deutlich homogenere Temperaturverteilung des äußeren Festbettes eine bessere Adsorptionsfähigkeit in der Kammermitte. Andererseits wirkt sich der Randeffect durch die erhöhte Bettporosität an den angrenzenden Wänden in dem geringeren Querschnitt des äußeren Festbettes stärker aus.

7.2.2 Desorptionsverhalten in Regenerationsphasen

Die Regenerationsphase ist ein entscheidender Bestandteil in der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber. Der darin ablaufende Desorptionsprozess sorgt für eine teilweise Wiederherstellung der AKZ im Adsorber. Dies ist gerade im Hinblick auf die Aufnahmefähigkeit des Adsorbers in Betriebsphasen mit einer reinen Adsorberbeladung und ohne Möglichkeit zur Regeneration ausschlaggebend. Das Desorptionsverhalten im Adsorber lässt sich am Beispiel des Running-Loss-Test (RL) bewerten, der die Regenerationsphase im SHED-Test darstellt. Für die vorliegende Untersuchung wird repräsentativ der RL des EU-1D-Szenarios mit einer Umgebungs- und Zulauftemperatur von $T^{\text{ein}} = T_{\infty} = 20^\circ\text{C}$ gewählt. Die Details zu diesem Prüfablauf sind aus Kap. 5.1.2 zu entnehmen. Während des RL wird dem Adsorber über den Umgebungsanschluss ein reiner Stickstoffstrom mit einem konstanten Volumenstrom von $\dot{V}_{\text{RL}}^{\text{V,ein}} = 151\text{min}^{-1}$ zugeführt. Dieser Testabschnitt erfolgt unmittelbar nach dem Durchbruch in der vorherigen Beladungsphase der VK. Die Anfangsbedingungen des RL entsprechen folglich den Endwerten der VK bei $t = 17500\text{s}$ (vgl. Abb. 7.6), sodass im Adsorber zu Beginn des Desorptionsprozesses ein heterogenes Temperatur-, Konzentrations- und Beladungsprofil vorliegt. Analog zur Auswertung der Beladungsprozesse (vgl. Abb. 7.6) sind in Abb. 7.7 für die Desorptionsphase des RL die 2D-Profile der Lösungsvariablen für eine ausgewählte Regenerationszeit von $t = 100\text{s}$ dargestellt.

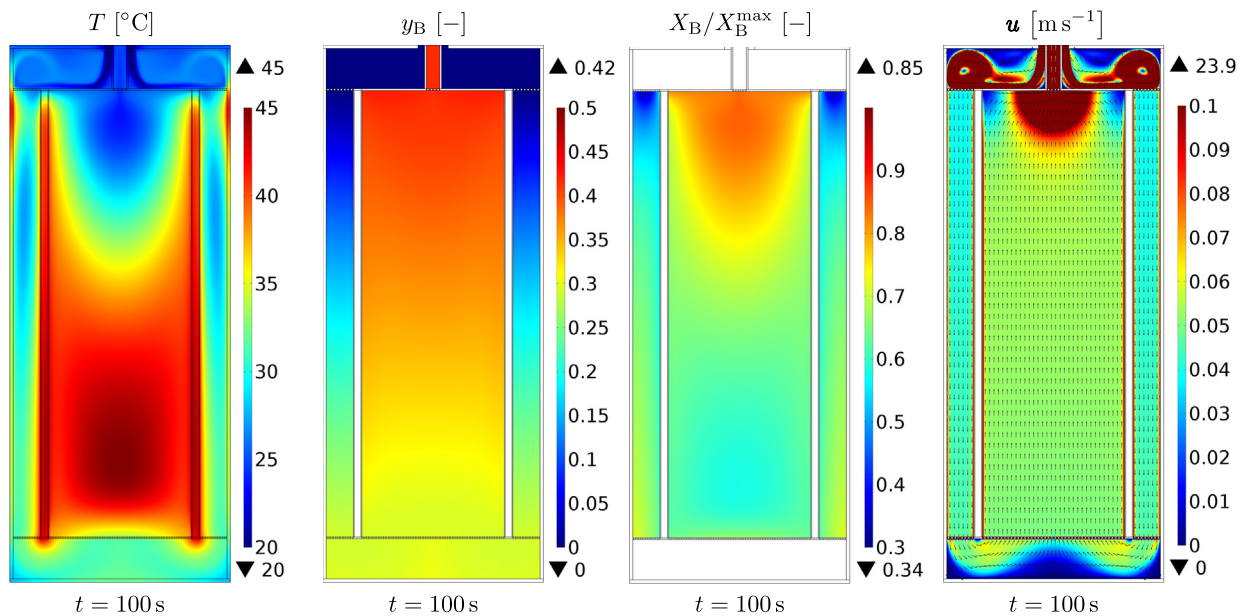


Abbildung 7.7: Desorptionsverhalten im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) bei einer Regenerationszeit von $t = 100\text{s}$. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [$^\circ\text{C}$], des n-Butan-Massenanteils y_B [-], der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{max} [-] sowie des Geschwindigkeitsfeldes u [mm s^{-1}]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Während der Regenerationsphase bewirkt der hohe Spülstrom eine starke Abkühlung des Adsorbers. Zum einen kühlt die Schüttung durch das zugeführte Spülgas ab und zum anderen infolge des darin ablaufenden endothermen Desorptionsvorgangs. Da die Trennwände zwischen den beiden Sorptionskammern aus einem gering wärmeleitenden Polyamid bestehen, ist darin die Wärmeabfuhr im Vergleich zum Festbett deutlich langsamer. Auf Grund dessen treten in diesem Gebiet die Maximaltemperaturen auf. Die hohen Temperaturen im unteren Bereich des inneren Festbettes sind auf die vorherige Aufwärmung der Schüttung innerhalb der VK zurückzuführen. Die Erwärmung des Spülstroms durch das heiße Festbett begünstigt dabei den Desorptionsprozess, der mit steigender Temperatur umso effektiver abläuft. Durch den Austrag des desorbierten n-Butans nimmt der dazugehörige Massenanteil global gesehen ab. Im oberen Bereich der äußeren Sorptionskammer ist der n-Butan-Massenanteil gegenüber der restlichen Schüttung nahezu Null. Dieses Verhalten deutet auf den an dieser Stelle nahezu abgeschlossenen Desorptionsprozess hin. Die MTZ wandert vom äußeren über das innere Festbett in Richtung des Adsorberausgangs bzw. des Motor-/Tankanschlusses. Bereits nach einer kurzen Spülzeit von nur 100 s zeigt das Profil der Relativbeladung eine hohe Abnahme an n-Butan auf der Partikeloberfläche. Zudem lässt sich am Beladungsprofil erkennen, dass Bereiche hoher Temperatur effektiver desorbiert werden.

Das Geschwindigkeitsprofil ist mit Ausnahme der porositätsbedingten Randbereiche innerhalb der porösen Adsorbenschüttung sehr homogen. Im Gegensatz dazu zeigt sich in den Fluidkammern, den Lochblechen sowie innerhalb der Zu- und Ablaufkanäle ein deutlich heterogenes Geschwindigkeitsprofil. Dort entstehen, bedingt durch die starken Querschnittsverengungen, hohe Geschwindigkeitsgradienten, die um mehrere Potenzen größer ausfallen als im Festbett. Das Strömungsprofil der Regenerationsphase zeigt bereits bekannte Eigenschaften aus der vorangegangenen Untersuchung der Beladungsprozesse (vgl. Abb. 7.5), jedoch mit dem Unterschied einer entgegengesetzten Strömungsrichtung und einer höheren Strömungsgeschwindigkeit. Im oberen Bereich der inneren Sorptionskammer bilden sich Totwassergebiete aus, in denen die Geschwindigkeit unter 10 mm s^{-1} fällt und damit wesentlich geringer ist als im Rest des Festbettes. Im Schnitt liegen die Geschwindigkeiten in beiden Festbetten bei ca. $50 - 60 \text{ mm s}^{-1}$. Ferner kommt es vor dem Motor-/Tankanschluss zu einer starken Beschleunigung der Fluidmasse, da diese durch die enormen Querschnittsverengungen an dem angrenzenden Lochblech hindurch strömen muss. Dabei werden stellenweise Geschwindigkeiten von bis zu 24 m s^{-1} erreicht. Im Adsorberzulauf (am Umgebungsanschluss) prallt das Spülgas im oberen Fluidraum zunächst auf den Bodenbereich auf und strömt anschließend an dessen Wand an den Kopfbereich. Infolge der hohen Fluidgeschwindigkeiten und des geringen geometrischen Raumes bildet sich dabei eine Wirbelströmung aus, die das eintretende Fluid in das äußere Festbett drückt. Da die untere Fluidkammer des Adsorbers verhältnismäßig breit ist, erfolgt nach einem vorherigen Aufprall der Strömung auf dem Kammerboden eine verstärkte Umlenkung des Fluids entlang des Randbereiches in das innere Festbett. Hierdurch bilden sich in den Ecken der unteren Fluidkammer Totwassergebiete aus, die jedoch für den Sorptionsvorgang nicht relevant sind. Ferner lässt sich feststellen, dass sich die Strömung radial gesehen entlang der einzelnen Lochbleche verteilt und dadurch eine homogene Einstromung in beide Festbetten ermöglicht wird. Das Strömungsprofil bleibt infolge des konstanten Zulaufvolumenstroms während der gesamten Regenerationsphase quasi-stationär. Auf der anderen Seite ändert sich währenddessen der Wärme- und Stofftransport. Die Analyse der Auswirkung der Regenerationsdauer auf die Desorptionseigenschaften erfolgt nachstehend anhand von Abb. 7.8. Darin sind analog zur Auswertung der Beladungseigenschaften (vgl. Abb. 7.6) die Verläufe der Temperatur, des n-Butan-Massenanteils in der Bulk-Fluidphase sowie der Relativbeladung auf der Partikeloberfläche für verschiedene Desorptionszeiten gegenübergestellt.

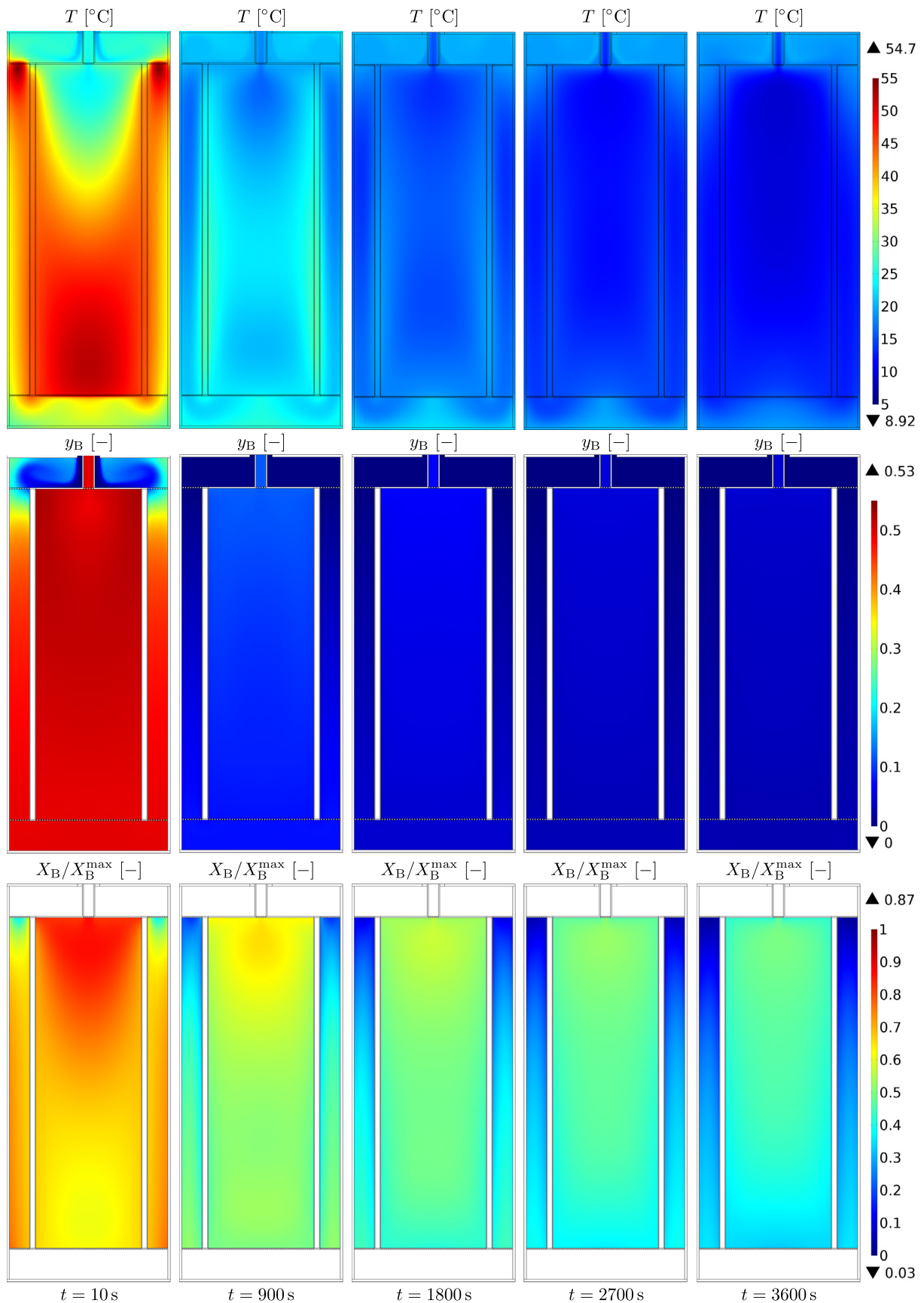


Abbildung 7.8: Desorptionsverhalten im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Regenerationszeiten. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur $T [^{\circ}\text{C}]$, des n-Butan-Massenanteils $y_B [-]$ sowie der relativen n-Butan-Beladung $X_B/X_B^{\max} [-]$ als Funktion der Zeit $t [\text{s}]$. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Zu Beginn des Desorptionsprozesses sind beide Festbetten noch durch die vorherige Beladungsphase stark aufgeheizt. Dementsprechend sind neben der Temperatur auch der n-Butan-Massenanteil in der Bulk-Fluidphase sowie die Relativbeladung am Adsorbens sehr hoch. Mit zunehmender Regenerationszeit nehmen alle drei Parameter in ihren Werten stetig ab. Bereits nach einer kurzen Spülzeit von 900 s sinkt der n-Butan-Massenanteil auf ca. 15 % und beim Abschluss der Regeneration stellenweise sogar auf Null ab. Diese nahezu vollständige Desorption findet am oberen Teil des äußeren Festbettes statt, das dort nach Ende der vorangegangenen VK geringer beladen ist – vgl. Abb. 7.6. Anhand der Beladungsprofile am Ende des Regenerationsprozesses wird ersichtlich, dass im inneren Festbett sowie in der ersten Hälfte der äußeren Sorptionskammer die Regeneration des Adsorbens vergleichsweise gering ausfällt. An diesen Positionen liegt, bedingt durch die starke Vorbeladung, weiterhin eine hohe Relativbeladung von 45 – 55 % vor. Nach Beendigung der Regenerationszeit ist der Desorptionsprozess noch nicht abgeschlossen. Ein Indikator für den unvollständigen Desorptionsprozess ist die Temperatur, die bereits nach 1800 s an den Positionen mit vorhandener Restbeladung unter die Zulauftemperatur von 20 °C fällt und bis zum Regenerationsende unter diesem Wert bleibt. Dieses Verhalten kann nur eintreten, indem der Schüttung Wärmeenergie entzogen wird. Das ist für den endothermen Desorptionsprozess der Fall, da hierbei die Sorptionsenthalpie zum Aufbrechen der Molekülbindungen des Adsorpts aufgebracht wird.

Die Analyse des Regenerationsverlaufs zeigt eine Aufteilung des Desorptionsprozesses in zwei charakteristische Phasen. Eine erste intensive und kurze Regeneration bei hohen Temperaturen sowie eine gleichmäßige jedoch langsame Regeneration bei niedrigen Temperaturen. Beide Phänomene lassen sich auf die Endothermie der Desorption und die Eigenschaften des Spülstroms zurückführen. Mit zunehmender Regenerationsdauer sinkt die Temperatur der Adsorbensschüttung stetig ab, da einerseits Energie aus dem Fluidmassenstrom zum Lösen der Adsorptiv-Adsorbens-Bindung entzogen wird und andererseits der konvektive Fluidmassenstrom das Festbett zusätzlich abkühlt. Da zu Beginn der Regeneration die Schüttung heiß ist, lässt sich folglich in kürzester Zeit eine hohe Menge an n-Butan desorbieren. Dieser endotherme Desorptionsprozess bewirkt wiederum eine Abkühlung der Schüttung und es tritt infolge der thermodynamischen Sorptionscharakteristik eine Selbsthemmung ein, da mit abnehmender Temperatur gleichzeitig die Desorptionsfähigkeit sinkt. Infolgedessen verlangsamt sich die Regeneration des Festbettes nach einer anfänglich intensiven Phase. Ein weiterer Grund liegt in der Abnahme des Desorptionspotenzials für geringe Adsorbensbeladungen. Gemäß dem theoretischen Ansatz der BET-Sorptionsisotherme (vgl. Kap. 3.4.2) ist zur Auflösung der Adsorptiv-Adsorbens-Bindung mit abnehmender Schichtdicke (Anzahl an adsorbierten Molekularschichten) eine höhere Sorptionsenthalpie aufzuwenden, als es in den oberen Schichten des Adsorpts der Fall ist. Je näher sich eine Beladungsschicht an der Adsorbensoberfläche befindet, desto stärker sind die intermolekularen Wechselwirkungskräfte und demnach der Energieaufwand für die Desorption. Die Sorptionsenthalpie setzt sich aus den Anteilen der Verdampfungs-, Konfigurations- und Bindungsenthalpie zusammen – vgl. Gl. (3.62). Zum Aufbrechen der Bindung in den kondensierten Polyschichten ist nach der BET-Theorie allein die Verdampfungsenthalpie und je nach Temperatur auch die Konfigurationsenthalpie aufzubringen. Für die unterste Beladungsschicht, die direkt an die Adsorbensoberfläche angrenzt, muss zusätzlich die hohe Bindungsenthalpie überwunden werden. Dazu sind ausreichende Wärmemengen und folglich hohe Temperaturen im Festbett notwendig. Dies ist in dem hier betrachteten Desorptionsprozess bereits nach kurzer Regenerationszeit nicht mehr der Fall, wodurch die zweite Phase der Regeneration vergleichsweise langsam abläuft.

7.3 Thermische Adsorberoptimierung durch PCM

Nach einer Auswertung der Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber aus Kap. 7.2 lassen sich daraus Potenziale für die thermische Optimierung der Sorptionsprozesse ableiten. Mit Hilfe einer geeigneten Temperierung der Festbetten kann damit eine höhere AKZ generiert werden. Dazu ist es erforderlich, während der exothermen Adsorptionsphase die Adsorbensschüttungen zu kühlen und umgekehrt diese innerhalb der endothermen Desorptionsphase zu beheizen. Die Umsetzung einer geeigneten thermischen Adsorberoptimierung erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch den Einsatz von Latentwärmespeichern. Nachstehend wird im ersten Schritt das dazugehörige Optimierungspotenzial anhand einer vorausgewählten PCM-Konfiguration bewertet und anschließend der Einfluss einer Variation des Schmelzbereiches sowie der Menge des Latentwärmespeichers auf das Sorptionsverhalten im Adsorber untersucht. Als Ergebnis dieser Sensitivitätsanalyse resultiert hinsichtlich des Schmelzpunktes sowie der Menge an PCM bzw. der Spaltbreite der PCM-Kammer die Auswahl einer optimalen PCM-Konfiguration. Beide Modellparameter sind abhängig von den Betriebsbedingungen des Adsorbers und somit prozessspezifisch. Ziel ist es, das methodische Vorgehen der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM für anwendungsrelevante Prüfbedingungen durchzuführen, die typische Betriebsbedingungen in technisch relevanten PKW-Adsorbern darstellen. Für die Bewertung der Effizienzsteigerung im Ad- und Desorptionsverhalten des Adsorbers werden hierzu Teile des SHED-Tests gemäß Kap. 5.1.2 betrachtet.

Die Analyse des Adsorptionsprozesses mit thermischer Unterstützung durch Latentwärmespeicher erfolgt anhand der VK, die eine reine Beladungsphase auf frischem Adsorbens darstellt. Dieser Testabschnitt ist in allen Prüfscenarien identisch und damit davon unabhängig. Für die dazugehörige Untersuchung des Desorptionsverhaltens wird der RL betrachtet. Dieser ist im Gegensatz zu der VK je nach Prüfzyklus verschieden, sodass an dieser Stelle repräsentativ der RL des EU-1D-Szenarios gewählt wird. Die genaue Simulationsprozedur der einzelnen Zyklen ist aus Kap. 5.1.2 zu entnehmen. Als Resultat von Voruntersuchungen diverser Prüfzyklen ist in dieser Arbeit als Ausgangskonfiguration ein PCM mit einer mittleren Phasenwechseltemperatur von $\bar{T}_f = 28^\circ\text{C}$ (Stoffdatendetails siehe Tab. 4.8) mit der Bezeichnung PCM-28 und einer Spaltbreite der dazugehörigen PCM-Kammer im Mehrkammermodell des Adsorbers von $d_{\text{PCM}} = 4\text{ mm}$ (Geometriedetails siehe Abb. 5.3) festgelegt.

7.3.1 Effizienzsteigerung im Adsorptionsverhalten durch PCM

Die Bewertung einer Effizienzsteigerung im Adsorptionsverhalten des Adsorbers durch eine Temperierung mit PCM erfolgt nachstehend analog zur Auswertung im Fall ohne PCM aus Abschnitt 7.2.1. Es wird zunächst der Adsorptionsprozess innerhalb der VK nach einer Beladungsdauer von einer Stunde betrachtet, worin dem Adsorber über den Motor-/Tankanschluss des Mehrkammermodells ein konstanter n-Butan-Stickstoffstrom mit $\dot{M}_{\text{VK}}^{\text{V, ein}} = 100\text{ g h}^{-1}$ bei $y_i^{\text{ein}} = 0,5$ und $T^0 = T^{\text{ein}} = T_\infty = 23,5^\circ\text{C}$ zugeführt wird – siehe dazu Tab. 5.4. Der Einfluss des latenten Phasenwechsels im PCM auf das Geschwindigkeitsprofil im Adsorber (vgl. Abb. 7.5) ist nur geringfügig, sodass anstatt dessen eine Detailuntersuchung des temperaturabhängigen Phasenübergangs unter Auswertung des Phasenanteils durchgeführt wird. Die dazugehörigen numerischen Simulationsergebnisse sind in Abb. 7.9 dargestellt.

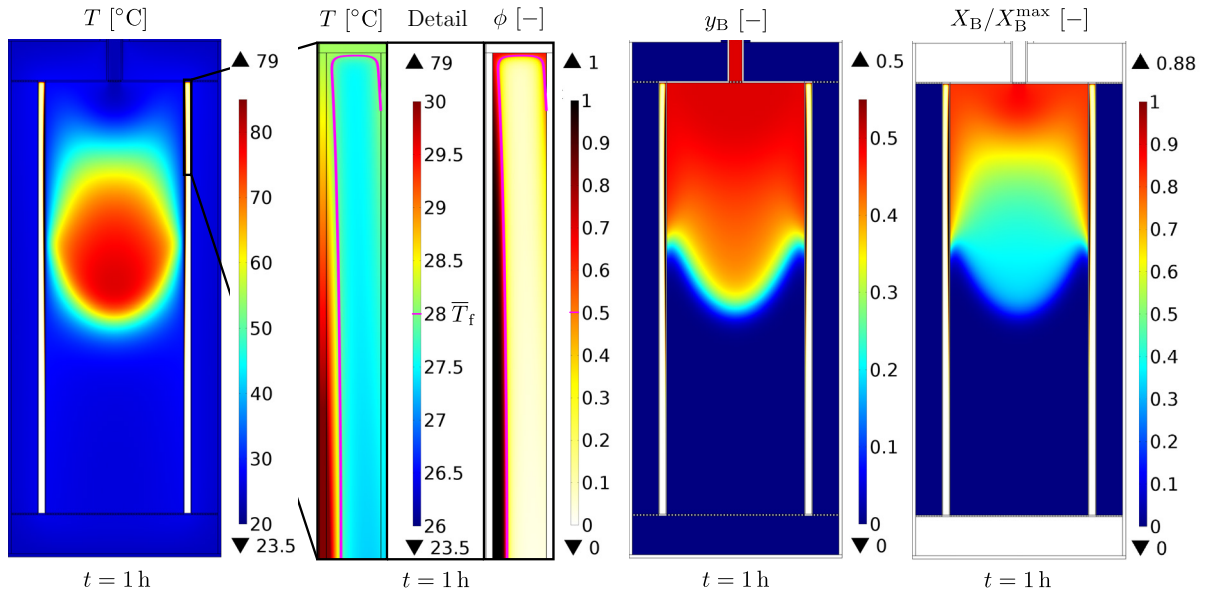


Abbildung 7.9: Adsorptionsverhalten in der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) nach einer Beladungszeit von $t = 1\text{ h}$ mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C], des n-Butan-Massenanteils y_B [-], der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] mit einer Detailansicht des PCM-Phasenanteils ϕ [-] im dazugehörigen Schmelzbereich. Die mittleren Phasenwechseltemperatur von $\bar{T}_f = 28^\circ\text{C}$ ist in Magenta hervorgehoben und entspricht dem Phasenanteil $\phi = 0,5$. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Der Phasenwechsel erfolgt im verwendeten PCM-28 nicht-isotherm in einem Schmelzbereich von $\Delta T_f = 2\text{ K}$. Dabei ist der Phasenanteil $\phi(T)$ unmittelbar mit der PCM-Temperatur gekoppelt. Bei der mittleren Phasenwechseltemperatur von $\bar{T}_f = 28^\circ\text{C}$ nimmt dieser den Wert 0,5 an. Unterhalb einer Temperatur von 27°C liegt das PCM mit $\phi = 0$ vollständig erstarrt und oberhalb von 29°C mit $\phi = 1$ komplett geschmolzen vor. Der Phasenwechsel des PCM verläuft parallel zur MTZ im inneren Festbett. Die adsorptionsbedingte Wärmemenge im Adsorbens wird primär radial und sekundär axial in die PCM-Kammer konduktiv eingetragen. Beim Erreichen der unteren Schmelztemperatur im Latentwärmespeicher beginnt darin der latente Phasenübergang. Die Beladungsfront im Festbett wird damit abgekühlt und folglich die Adsorptionsfähigkeit erhöht. Im linken wandnahen Bereich der PCM-Kammer liegen Temperaturen von über 29°C vor, wodurch an der Stelle das PCM bereits flüssig ist. Da der isotrope effektive Wärmeleitungskoeffizient des PCM mit $\lambda^{\text{PCM,eff}} = 0,2\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ gegenüber der Aluminiumwand mit $\lambda^{\text{Al}} \approx 238\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ wesentlich geringer ist, schmilzt das PCM nur in Wandnähe zum aufgeheizten inneren Festbett auf. Am oberen Ende der PCM-Kammer liegt vergleichsweise viel Aluminium vor, worin das PCM infolge der eingetragenen Wärme radial stückweise aufschmilzt. Innerhalb der Schmelze findet eine konvektive Strömung statt, die allerdings zum Zeitpunkt bei $t = 1\text{ h}$, bedingt durch die noch kleinen Dichteunterschiede in der Flüssigkeitsphase, gering ausgeprägt ist. Ein Vergleich des Temperaturprofils zwischen der numerischen Simulation mit PCM-28 aus Abb. 7.9 mit einer ohne PCM aus Abb. 7.5 lässt den gewünschten Kühleffekt des Festbettes erkennen. Im Fall mit PCM liegt das Temperaturmaximum bei 79°C und für die Berechnung ohne des Latentwärmespeichers bei $81,6^\circ\text{C}$. Dies entspricht einer Temperaturabsenkung von $2,6^\circ\text{C}$. Infolgedessen zeigt der Verlauf der Relativbeladung für die Berechnung mit PCM einen deutlich höheren Anteil stark beladener Zonen in der Nähe der PCM-Kammer. Inwieweit sich der Kühleffekt auf die weitere Beladung bis zum Adsorberdurchbruch auswirkt, lässt sich anhand von Abb. 7.10 zeigen.

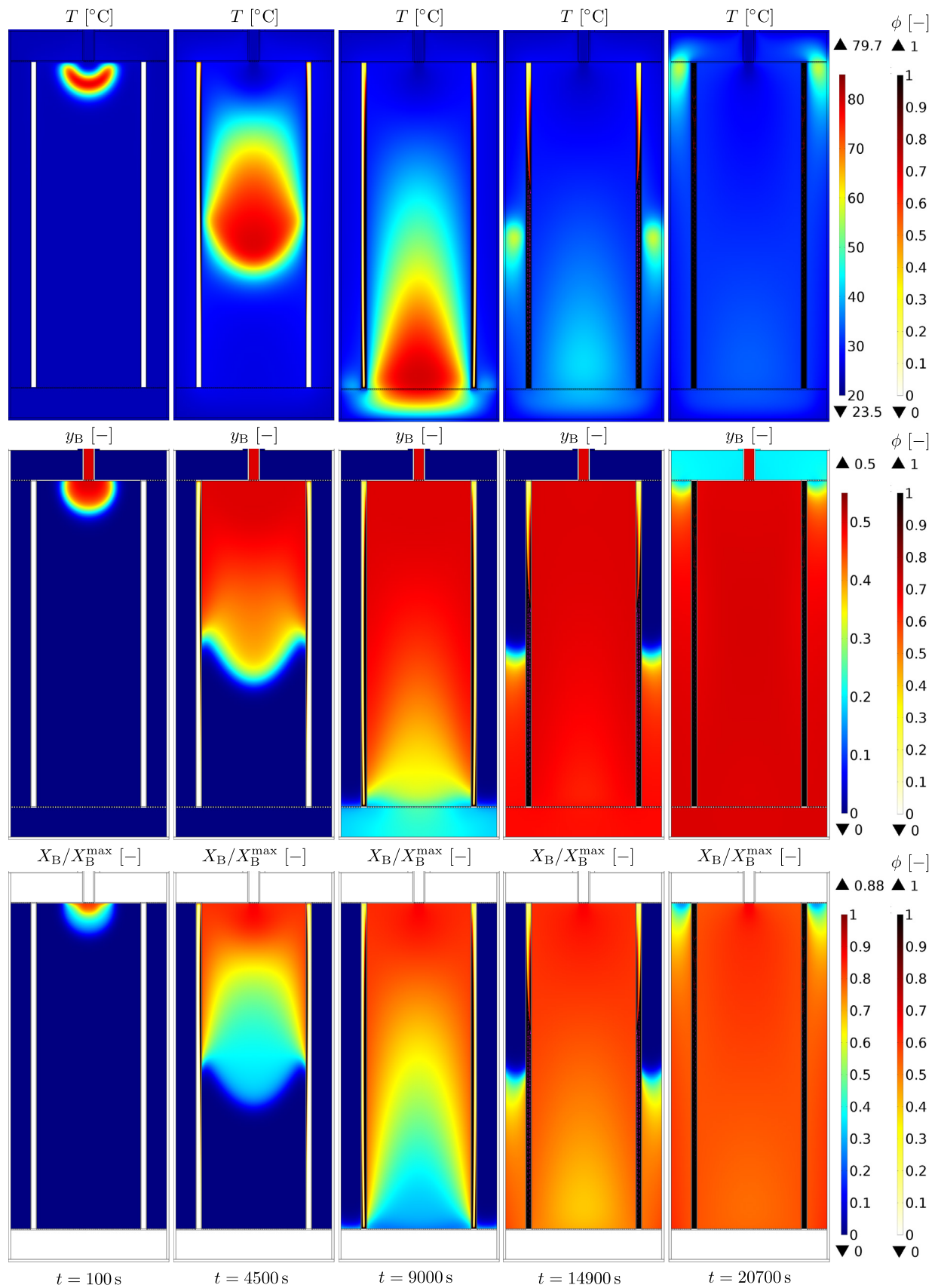


Abbildung 7.10: Adsorptionsverhalten während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Beladungszeiten mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C], des n-Butan-Massenanteils y_B [-] sowie der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] als Funktion der Zeit t [s]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Betrachtet werden die 2D-Profile der Temperatur, des n-Butan-Massenanteils in der Bulk-Fluidphase sowie der Relativbeladung für die Zeitpunkte kurz nach dem Start des Adsorptionsprozesses bei $t = 100$ s und nach je der Hälfte sowie der gesamten Durchbruchzeit des inneren Festbettes bei $t_{DB1} = 9000$ s und der äußeren Sorptionskammer bei $t_{DB2} = 20700$ s. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses liegt im gesamten Adsorber eine einheitliche Anfangstemperatur von $23,5^\circ\text{C}$ vor, die sich unterhalb des Schmelzbereiches im PCM-28 zwischen $27 - 29^\circ\text{C}$ befindet. Infolgedessen zeigen die numerischen Simulationsergebnisse nach $t = 100$ s ein vollständig erstarrtes PCM. Solange dieses nicht schmilzt, ist die Beladungscharakteristik mit der numerischen Simulation ohne PCM vergleichbar. Im Verlauf des Beladungsprozesses erwärmen sich infolge der adsorptionsbedingten Wärmeproduktion die Festbetten und ebenfalls die PCM-Kammer. Erst mit Erreichen des Schmelzpunktes beginnt der Latentwärmespeicher aufzuschmelzen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Schmelzfront im PCM parallel zur MTZ innerhalb der Sorptionskammern wandert. In Gebieten hoher Festbetttemperaturen wird demnach das umliegende PCM verflüssigt. Dies ist ein gewünschter Effekt, da gerade hohe Temperaturen die Adsorptionsfähigkeit im Adsorbens negativ beeinflussen. Die Wärmespeicherung des PCM bewirkt die gewünschte Festbettabkühlung, wodurch sich die lokale Beladung erhöht. Hierdurch zeigt die Relativbeladung deutlich höhere Werte im wandnahen Bereich, der an das aufschmelzende PCM angrenzt. Die lokale Adsorptionssteigerung bewirkt eine Verlangsamung der Beladungsfront im Randbereich. Dies bewirkt einen nachteiligen Fluidstrom an n-Butan im Randbereich bzw. einen vorauseilenden in der Festbettmitte. In Abb. 7.10 lässt sich dieses Verhalten am Verlauf des Adsorptivmassenanteils für $t = 4500$ s erkennen.

Je gleichmäßiger die Schmelzfront im PCM mit der MTZ in der Adsorbensschüttung wandert, desto höher ist auch der Kühleffekt und entsprechend die Effizienzsteigerung der Adsorption. Gleichwohl findet der Phasenwechsel im PCM auch teilweise in Bereichen statt, die vor oder nach der Beladungsfront liegen. Im vorliegenden Fall zeigt sich dennoch ein vorteilhafter Frontverlauf im Phasenübergang des PCM. Dieses schmilzt während sich die MTZ noch in der inneren Sorptionskammer befindet radial gesehen nur etwa zur Hälfte auf und bietet somit noch ein ausreichendes Temperierungspotenzial für die Beladung des äußeren Festbettes. Zum anderen ist der Latentwärmespeicher in axialer Richtung beim Durchbruch der inneren Sorptionskammer für $t_{DB1} = 9000$ s gerade komplett aufgeschmolzen, wodurch die Speicherkapazität im PCM entlang der MTZ vollständig ausgenutzt wird. Während der Adsorption im äußeren Festbett eilt der Phasenübergang im PCM gegenüber der MTZ etwas voraus. Dieses Verhalten lässt hauptsächlich auf die zunehmende Konvektionsströmung im PCM zurückführen, die mit ansteigender Temperatur und somit auch dem Anstieg des Flüssigkeitsanteils zunimmt. Hierbei werden infolge der zunehmenden Dichte kältere PCM-Anteile aus dem oberen Bereich der PCM-Kammer durch Konvektion nach unten transportiert. Dort angekommen führt die warme Seite des äußeren Festbettes zu einer Erwärmung des PCM, sodass die dazugehörige Dichte abnimmt und das PCM wieder in den oberen Bereich der PCM-Kammer transportiert wird. Infolge dieser ausgeprägten Konvektionsströmung werden in der äußeren Sorptionskammer auch PCM-Bereiche hinter der MTZ aufgeschmolzen. Dennoch liegt beim Durchbruch im äußeren Festbettes das PCM bei $t_{DB2} = 20700$ s gerade vollständig in flüssiger Form vor. Da der Phasenwechsel im Latentwärmespeicher bis zum Gesamtdurchbruch des Adsorbers stattfindet, nimmt mit weiterer Beladungsdauer der Kühleffekt zu. Dieses Verhalten erlaubt eine vollständige Ausnutzung des PCM-Potenzials und damit eine signifikante Effizienzsteigerung im Adsorptionsprozess. In welchem Umfang diese durch die thermische Adsorberoptimierung ausfällt, lässt sich durch einen direkten Vergleich der Durchbruchcharakteristik beider Sorptionskammern mit und ohne PCM-28 verdeutlichen. Dazu sind in Abb. 7.11 die jeweiligen 2D-Profile der Temperatur und Relativbeladung gegenübergestellt.

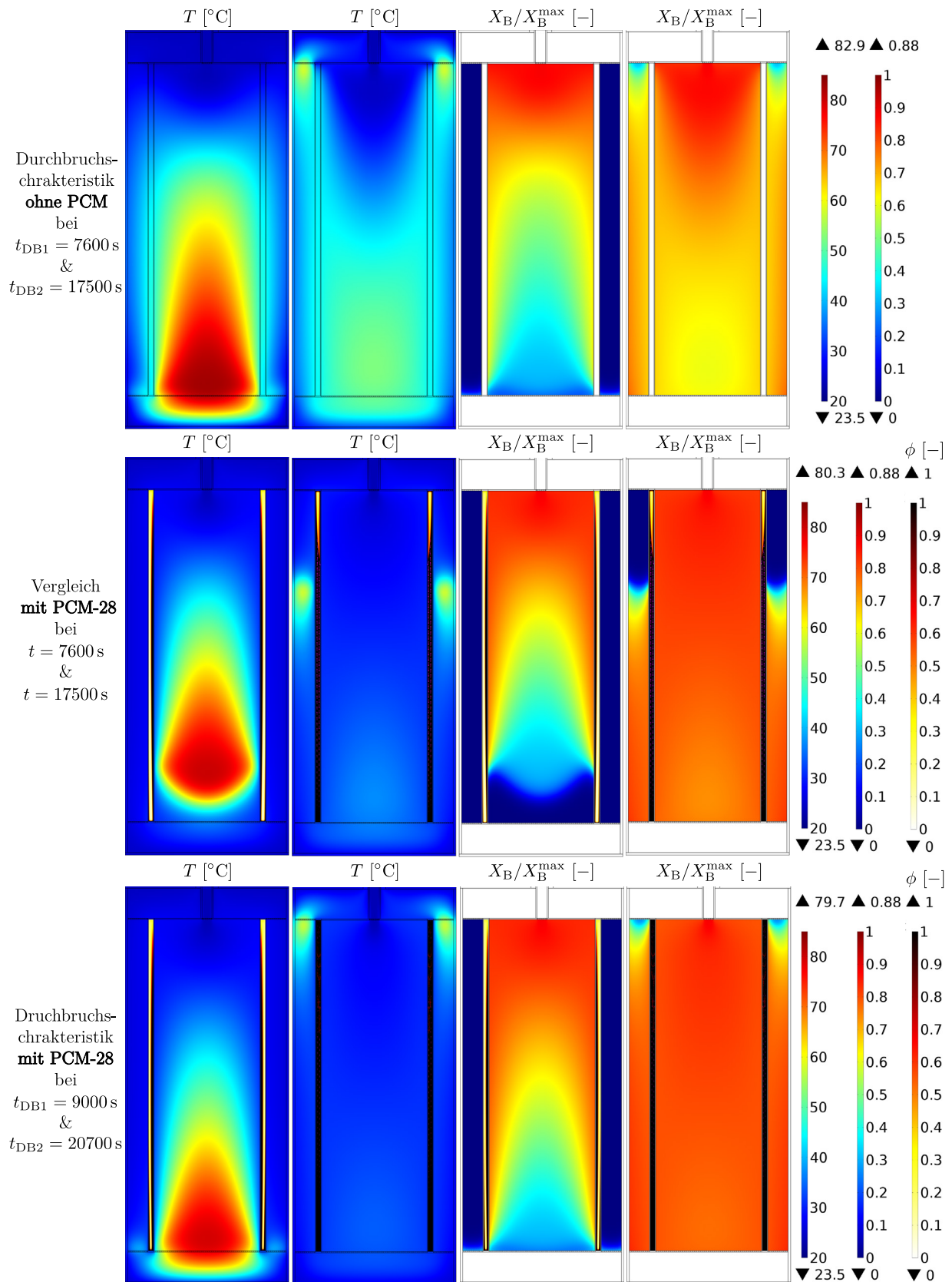


Abbildung 7.11: Vergleich des Durchbruchverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) ohne und mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] als Funktion der Zeit t [s]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Die Beladungsfront ist in beiden Sorptionskammern für die Variante mit PCM deutlich langsamer gegenüber der numerischen Simulation ohne PCM. Nicht nur die Maximaltemperaturen, sondern auch die Breite des Temperaturprofils ist in der thermisch optimierten Variante sichtbar niedriger. Dieses Verhalten zeigt sich noch deutlicher beim Durchbruch im äußeren Festbett. Im Fall ohne PCM liegt dabei die Temperatur in etwa der Hälfte des ersten Festbettes sowie in weiten Teilen der äußeren Sorptionskammer bei $40 - 55^\circ\text{C}$. Im Vergleich dazu zeigt die Berechnung mit thermischer Adsorberoptimierung wesentlich geringere Festbetttemperaturen von jeweils unter 30°C . Hierbei ist der gewünschte Effekt einer Kühlung der Adsorbensschüttung durch den latenten Phasenübergang im PCM deutlich zu erkennen, der wiederum zu einer Verbesserung des Beladungsverhaltens führt. Entsprechend weisen die abgekühlten Bereiche der Festbetten eine wesentlich höhere Relativbeladung auf. Gleichzeitig ermöglicht die gegebene geometrische Anordnung der PCM-Kammer mit der vorausgewählten Spaltbreite von 4 mm sowie einem PCM-Schmelzbereich von $26 - 29^\circ\text{C}$ eine Temperierung der Adsorbensschüttung parallel zur gesamten Beladungsfront. Obwohl für diese Konstellation mit der thermischen Unterstützung des Adsorptionsprozesses keine Relativbeladungen über $X_B/X_B^{\max} = 0,88$ erreicht werden können, führt diese Optimierungsmaßnahme dennoch lokal zu höheren Beladungsmassen. Dies bedeutet, dass die maximal mögliche Relativbeladung in Summe öfters erreicht wird. Daraus resultierend bildet sich im Gegensatz zur numerischen Simulation ohne PCM ein sichtlich homogeneres Beladungsprofil aus. Hierdurch wird die AKZ des Adsorbers signifikant gesteigert. Der latente Phasenübergang endet gemeinsam mit dem Gesamtdurchbruch der äußeren Sorptionskammer, sodass sich die thermische Adsorberoptimierung zusammen mit der Beladungsphase abschließen lässt. Anhand einer 1D-Auswertung der Durchbruchkurven beider Festbetten für die Berechnung mit und ohne PCM-Temperierung kann mit Hilfe von Abb. 7.12 das Durchbruchverhalten in Relation zu der im Adsorber akkumulierten Adsorptionsmasse an n-Butan evaluiert werden.

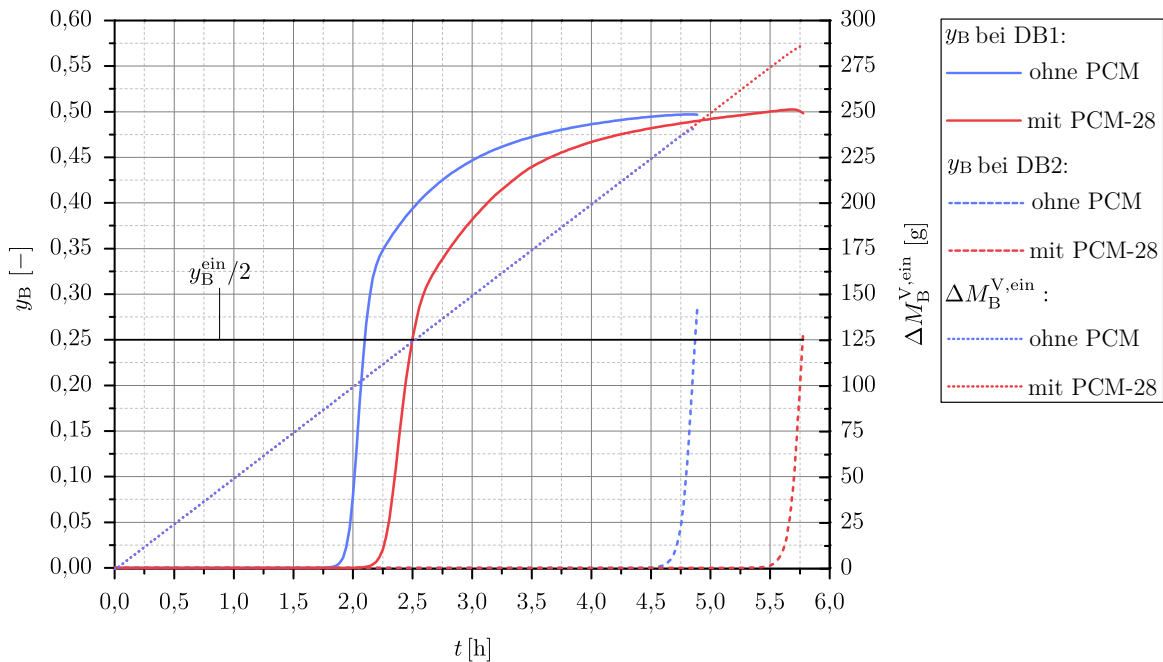


Abbildung 7.12: Vergleich des Durchbruchverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) ohne und mit PCM-28. Gezeigt sind die Durchbruchkurven y_B [-] der inneren (DB1) und äußeren (DB2) Sorptionskammer sowie die jeweils insgesamt im Adsorber aufgenommene (integrierte) n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,ein}$ [g] als Funktion der Zeit t [h].

In der Variante mit PCM tritt der Durchbruch gegenüber der Referenzsimulation ohne PCM im inneren Festbett um ca. 1400 s und in der äußeren Sorptionskammer um etwa 3200 s später ein. Dies entspricht pro Festbett einer Verlängerung der Beladungsdauer von über 18 %. Bedingt durch den konstanten Zulaufstrom an n-Butan von umgerechnet 50 g h^{-1} , ergibt sich nach Integration der Differenz zwischen der ein- und austretenden n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,\text{ein}}(t) = M_B^{V,\text{ein}}(t) - M_B^{V,\text{aus}}(t)$ ein linearer Anstieg der Adsorptionsmasse. Letztere entspricht im Gesamtdurchbruch (bei t_{DB2}) der aktuellen AKZ im Adsorber – vgl. Gl. (6.1). Die AKZ beläuft sich für die numerische Simulation ohne PCM auf 241,3 g und in der Berechnung mit thermischer Unterstützung auf 286,18 g. Folglich wird durch eine thermische Adsorberoptimierung bis zum Abschluss der Beladungsphase eine Steigerung der Adsorptivmasse von 44,88 g erreicht, woraus sich eine Effizienzsteigerung im Adsorptionsverhalten von 18,56 % ergibt.

7.3.2 Effizienzsteigerung im Desorptionsverhalten durch PCM

Nach einer vorherigen Beladungsphase der VK liegt das PCM in vollständig geschmolzener Form vor. Dieser Zustand stellt einen idealen Ausgangspunkt für die thermische Optimierung der anschließenden Regenerationsphase dar. Betrachtet wird dazu im Folgenden der RL des EU-1D-Szenarios mit einem reinen und konstanten Stickstoffvolumenstrom im Adsorberzulauf (Umgebungsanschluss) von $\dot{V}_{\text{RL}}^{V,\text{ein}} = 15 \text{ l min}^{-1}$ bei $T^{\text{ein}} = T_{\infty} = 20^\circ\text{C}$ – siehe dazu Tab. 5.4. Hinsichtlich einer Auswertung der Effizienzsteigerung im Desorptionsprozess sind zunächst in Abb. 7.13 (analog zu Abb. 7.9) 2D-Profile ausgewählter Lösungsvariablen des Mehrkammermodells am Beispiel einer Regenerationsdauer von $t = 1800 \text{ s}$ gezeigt.

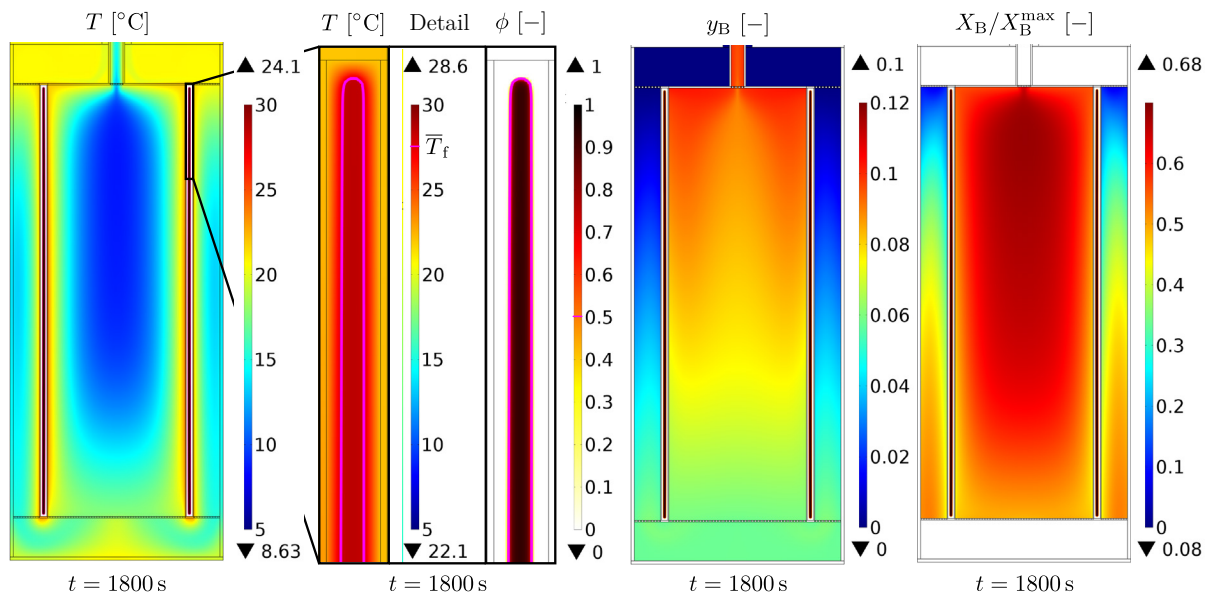


Abbildung 7.13: Desorptionsverhalten im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) bei einer Regenerationszeit von $t = 1800 \text{ s}$ mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C], des n-Butan-Massenanteils y_B [-], der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{max} [-] mit einer Detailansicht des PCM-Phasenanteils ϕ [-] im dazugehörigen Schmelzbereich. Die mittleren Phasenwechseltemperatur von $\bar{T}_f = 28^\circ\text{C}$ ist in Magenta hervorgehoben und entspricht dem Phasenanteil $\phi = 0,5$. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Während des RL wird das Spülgas über die obere Fluidkammer zunächst in das äußere und anschließend durch die untere Fluidkammer in das innere Festbett eingeströmt. Dabei kühlen einerseits der verhältnismäßig kalte Spülstrom und andererseits der endotherme Desorptionsprozess die Adsorbensschüttung ab. Dies lässt sich relativ anschaulich anhand der Festbetttemperatur nachweisen, die stellenweise Werte von $8,63^{\circ}\text{C}$ annimmt und somit unter der Zulufttemperatur liegt. Ein derartiger Temperaturabfall kann lediglich durch einen endothermen Prozess erreicht werden. Infolge der desorptionsbedingten Abkühlung der Festbetten im Verlauf des endothermen Desorptionsprozesses wird ebenfalls dem umliegenden PCM eine bestimmte Wärmeenergie entzogen. Beim Erreichen des Erstarrungspunktes im Latentwärmespeicher beginnt dieser in den festen Aggregatzustand überzugehen. Dabei wird eine Phasenwechselenthalpie frei, die wiederum in die angrenzenden Festbetten transportiert wird und dort die endotherme Desorption begünstigt. Die Detailansicht der PCM-Kammer aus Abb. 7.13 zeigt den Temperaturverlauf in dessen oberen Bereich mit dem damit gekoppelten Phasenanteil. Hierbei wird der Effekt des Phasenwechsels sehr deutlich. Das verwendete PCM-28 beginnt bereits unter einer Temperatur von 29°C an zu schmelzen und liegt unterhalb von 27°C vollständig in fester Form vor. Innerhalb der Mushy-Zone findet wiederum ein nicht-isothermer Erstarrungsvorgang statt. Da auf beiden Seiten um die PCM-Kammer die Wandtemperatur geringer ist als im Kern, findet folglich der Erstarrungsvorgang auf jeder Seite des makroverkapselten PCM statt.

Der kälteste Bereich im Adsorber befindet sich in der Mitte des ersten Festbettes. Dort ist infolge der vorherigen Beladungsphase (vgl. Abb. 7.9) die Relativbeladung gegenüber der restlichen Adsorbensschüttung am höchsten. In diesem Gebiet ist der Desorptionsvorgang noch nicht weit fortgeschritten. Dies lässt sich durch die Betrachtung des dazugehörigen n-Butan-Massenanteils in der Bulk-Fluidphase bestätigen, der als Indikator für den aktuellen Sorptionszustand angesehen werden kann. Der n-Butan-Massenanteil ist in diesem Gebiet, trotz des kontinuierlichen Stickstoffspülstroms im Adsorber, verhältnismäßig hoch. Ein solches Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass zum vorliegenden Zeitpunkt weiterhin n-Butan von der Partikeloberfläche des Adsorbens desorbiert wird und folglich in die Bulk-Fluidphase übergeht. Dementsprechend nimmt hierbei der Fluidmassenanteil an n-Butan im Vergleich zur restlichen Adsorbensschüttung weniger stark ab. Sobald der Desorptionsprozess abklingt bzw. beendet ist, steigt die Festbetttemperatur wieder in Richtung der Zulufttemperatur an. An diesen Stellen ist die Relativbeladung vergleichsweise gering, sodass hierbei ebenfalls der n-Butan-Massenanteil der Bulk-Fluidphase niedrige Werte annimmt. Auch wenn die Beladung in diesen Bereichen noch nicht Null ist, findet dort dennoch kein weiterer Desorptionsprozess mehr statt. Der Grund hierfür liegt in der Limitierung des thermodynamischen Sorptionsverhaltens, das im vorliegenden Modell über das BET-Sorptionsisothermenfeld abgebildet wird – siehe dazu auch Kap. 3.4.2. Daraus ergibt sich eine Abnahme der Desorptionsfähigkeit für niedrige Beladungen und geringe Temperaturen.

Das äußere Festbett wird im Gegensatz zu der inneren Sorptionskammer wesentlich schneller regeneriert. Dies liegt an der stärkeren Abkühlung des äußeren Festbettes und damit der Begünstigung des Desorptionsverhaltens, die durch eine natürliche Konvektion zwischen dem dazu angrenzenden Adsorbermantel und dessen Umgebung hervorgerufen wird. Da sich der Adsorber im weiteren Verlauf der Regenerationsphase durch den latenten Phasenwechsel im PCM zunehmend aufheizt, läuft auch der Desorptionsprozess in den einzelnen Festbetten weiterhin ab. Ein solches Verhalten lässt sich durch die Betrachtung des Desorptionsprozesses mit zunehmender Regenerationsdauer anhand von Abb. 7.14 bestätigen.

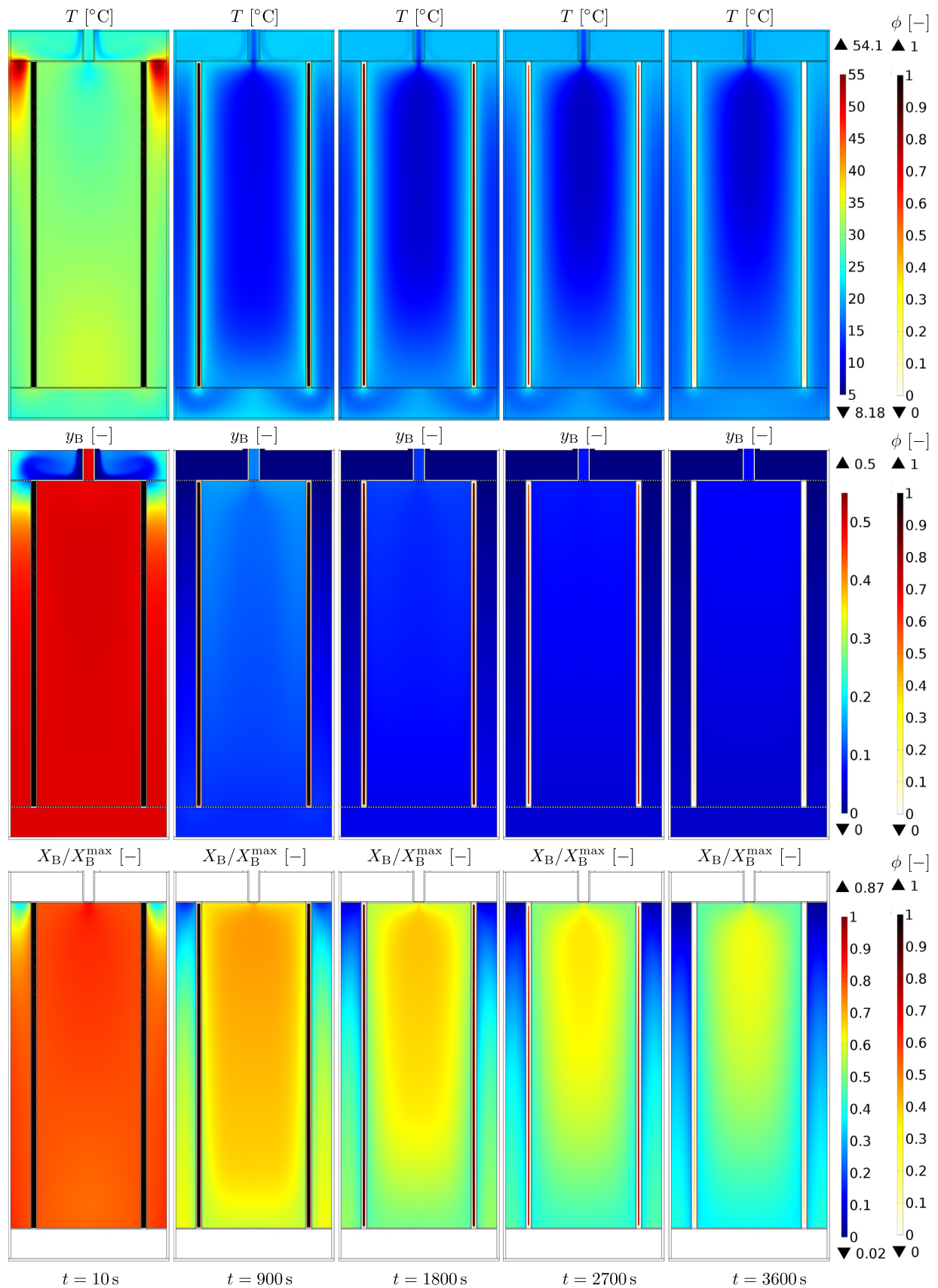


Abbildung 7.14: Desorptionsverhalten im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Regenerationszeiten mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C], des n-Butan-Massenanteils y_B [-] sowie der relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] als Funktion der Zeit t [s]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Am Anteil der flüssigen PCM-Phase zeigt sich deutlich, dass der Erstarrungsvorgang bis zum Abschluss der Regenerationsphase stattfindet und bis dahin nahezu das ganze PCM erstarrt ist. Das erhöhte Temperaturniveau um die PCM-Kammer macht dabei die Wärmeabgabe des Latentwärmespeichers an die umliegenden Festbetten ersichtlich. In diesem Bereich ist die Temperatur um etwa $5 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher als in der restlichen Adsorbensschüttung. Die wesentlich kälteren Kernbereiche beider Sorptionskammern werden durch den darin verstärkt ablaufenden endothermen Desorptionsprozess abgekühlt. Anhand des zeitlichen Verlaufs der Relativbeladungen lässt sich der dabei stattfindende Desorptionsprozess gut erkennen. Zu Beginn der Regeneration wird in kürzester Zeit das sich aus der vorherigen Beladungsphase noch in der Bulk-Fluidphase des Festbettes befindende n-Butan aus dem Adsorber ausgetragen. Infolgedessen sinkt der n-Butan-Massenanteil sehr schnell auf ein niedriges Niveau ab und entsprechend auch die Relativbeladung. Obwohl beim Start des Regenerationsprozesses noch eine vergleichsweise homogene Beladung vorliegt, werden mit zunehmender Spüldauer die Randbereiche der Festbetten in der Nähe der warmen PCM-Kammern schneller regeneriert. An diesen Stellen lässt sich der positive Einfluss der thermischen Optimierung durch den Einsatz des Latentwärmespeichers erkennen. Hierbei erfolgt durch die Abfuhr der Erstarrungswärme aus dem PCM in die Sorptionskammern eine Aufheizung der dortigen Adsorbensschüttung, die wiederum zu einer Verbesserung der Desorption führt. Mit zunehmender Regenerationszeit weitet sich dieser Wärmetransport weiter in Richtung der Festbettmitte aus. Da das PCM erst am Ende der Regenerationsphase vollständig erstarrt ist, erfolgt bis zu diesem Zeitpunkt auch die thermische Unterstützung des Desorptionsverhaltens. Hierdurch kann das gesamte Optimierungspotenzial des Latentwärmespeichers ausgenutzt werden.

Für den Start des Desorptionsprozesses lässt sich für die Variante ohne PCM in erster Linie ein wesentlich höheres Temperaturprofil feststellen. Dies ergibt sich aus einem direkten Vergleich des Regenerationsverlaufs für den Referenzfall ohne PCM aus Abb. 7.8 mit dem thermisch optimierten Fall aus Abb. 7.14. Im Letzteren ist gleichzeitig die Relativbeladung in beiden Sorptionskammern signifikant höher gegenüber der numerischen Simulation ohne PCM. Dieses Verhalten ist auf die zuvor stärkere Beladung während der vorherigen VK für die Variante mit thermischer Unterstützung zurückzuführen. Infolgedessen bleibt auch nach Beendigung der Regenerationsphase die Relativbeladung in der Berechnung mit PCM etwas höher als im Referenzfall ohne des Latentwärmespeichers. Die Betrachtung der Relativbeladung im Festbett aus Abb. 7.14 zeigt, dass infolge einer Erwärmung der Adsorbensschüttung durch den latenten Erstarrungsprozess im PCM bereichsweise höhere Desorptionsmengen an n-Butan generiert werden. Die örtliche Beladungsdifferenz ist insgesamt größer als im Fall ohne PCM – vgl. Abb. 7.8. Am Ende des Desorptionsvorgangs ist in der thermisch optimierten Variante, bedingt durch die freiwerdende Phasenwechselenthalpie im PCM, die Festbetttemperatur global gesehen höher. Dieses Aufheizverhalten führt folglich zu einer Begünstigung der Desorptionsfähigkeit. Im mittleren Bereich der inneren Sorptionskammer ist die Temperatur für die numerische Simulation mit PCM sehr gering und vergleichbar mit der nicht optimierten Variante. An dieser Stelle ist der Desorptionsvorgang auf Grund der dort vergleichsweise hohen Vorbeladung stark ausgeprägt. Mit einer Zunahme der Regenerationsdauer könnte in beiden Fällen noch entsprechend mehr n-Butan desorbiert werden.

In welcher Höhe die Effizienzsteigerung im Desorptionsprozess durch Einsatz von PCM ausfällt, lässt sich vorzugsweise mit Hilfe der Auswertung des aus dem Adsorber austretenden Massenstroms an n-Butan $\dot{M}_B^{V,\text{aus}}$ und der ausgetragenen n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,\text{aus}}$ verdeutlichen. Die entsprechenden numerischen Simulationsergebnisse sind für beide Varianten mit und ohne PCM-28 in Abb. 7.15 gegenübergestellt.

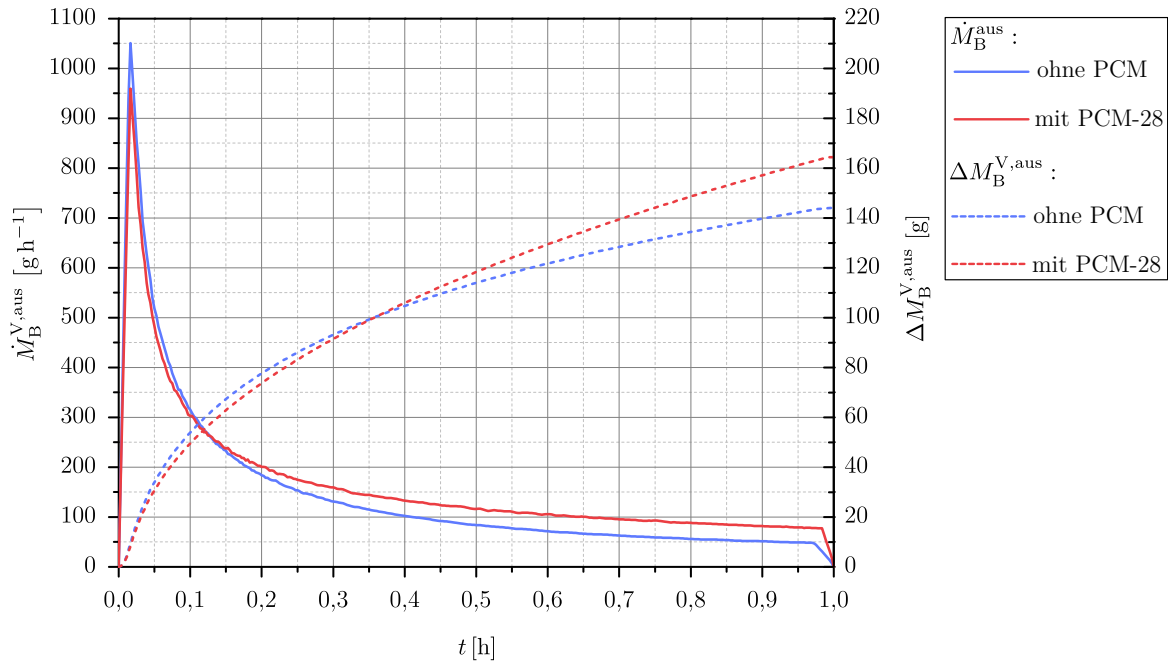


Abbildung 7.15: Vergleich der Regenerationsmengen im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) ohne und mit PCM-28. Gezeigt sind der Austrittsmassenstrom an n-Butan am Umgebungsanschluss des Adsorbers $\dot{M}_B^{V,aus}$ [$g h^{-1}$] sowie die dabei ausge-tragene Masse an n-Butan $\Delta M_B^{V,aus}$ [g] als Funktion der Zeit t [h].

Am Anfang der Regeneration wird das noch in der Bulk-Fluidphase enthaltene n-Butan in kürzester Zeit aus dem Adsorber ausgetragen. Dieses Verhalten spiegelt sich unter anderem im Verlauf des austretenden n-Butan-Massenstroms wider, der im entsprechenden Zeitintervall von ca. 60 s (0,0167 h) stark zunimmt. Anschließend beginnt dieser abzusinken, da mit fortschreitender Regenerationsdauer infolge der endothermen Desorption und der damit verbundenen Abkühlung der Festbetten das dazugehörige Temperaturniveau abnimmt – vgl. Abb. 7.8 und Abb. 7.14. Die desorbierte n-Butan-Masse steigt anfangs stark an und flacht nach etwa 180 s (0,05 h) zunehmend ab. Begründet durch die hohe Startbeladung und Anfangstemperatur innerhalb der Festbetten wird im ersten Teil der Regenerationsphase wesentlich mehr n-Butan von der Partikeloberfläche gelöst. Dies führt im weiteren Verlauf zu einer zunehmenden Abkühlung der Adsorbensschüttung, wodurch die Desorptionsfähigkeit stetig abnimmt. Da die Festbetten im Referenzfall ohne PCM gegenüber der thermisch optimierten Variante signifikant stärker aufgeheizt sind, fällt zu Beginn des Desorptionsprozesses $\dot{M}_B^{V,aus}$ und folglich auch $\Delta M_B^{V,aus}$ höher aus. Nach etwa 0,15 h überwiegt jedoch der n-Butan-Massenstrom in der numerischen Simulation mit PCM und nach ca. 0,35 h auch die dazugehörige Desorptionsmasse. An der Stelle tritt der gewünschte Effekt einer thermischen Adsorberoptimierung durch den Latentwärmespeicher ein. Ab diesem Zeitpunkt führt die zusätzliche Aufheizung der Festbetten durch den latenten Erstarrungsprozess im PCM zu einer Verbesserung der Desorptionsfähigkeit. Am Ende der Regeneration werden durch den Einsatz von PCM 164,47 g n-Butan desorbiert und ohne PCM lediglich 144,06 g. Gegenüber der nicht optimierten Variante lässt sich demnach durch den Einsatz eines Latentwärmespeichers 20,41 g mehr n-Butan aus dem Adsorber rauslösen. Dies entspricht einer Effizienzsteigerung im Desorptionsprozess von 14,17 %.

7.3.3 Einfluss der PCM-Menge auf die Sorption

Der grundlegende Einfluss einer Adsorberoptimierung mit PCM auf das Sorptionsverhalten im Adsorber konnte bereits in den vorherigen beiden Abschnitten gezeigt werden. Ein entscheidender Faktor ist an diesem Punkt die Spaltbreite der PCM-Kammer und folglich die Menge des Latentwärmespeichers. Im Referenzfall ohne PCM dient die PCM-Kammer als reine Polyamid-Trennwand zwischen den Festbetten des Mehrkammermodells. In Anlehnung an konventionelle PKW-Adsorber wird hierfür eine Trennwanddicke von insgesamt 5 mm gewählt, die sich zu je 0,5 mm breiten Außenwänden mit einem eingeschlossenen Rauminhalt von $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ aufteilt. Da dieser in der thermisch optimierten Adsorbervariante aus reinem PCM besteht, wird die dazugehörige Spaltbreite im Allgemeinen mit d_{PCM} bezeichnet. Die 0,5 mm dicken Trennwände bestehen in dieser Variante aus Aluminium. Die genauen Adsorberabmessungen sowie die dazugehörige Mehrkammergeometrie ist in Kap. 5.1.1 im Detail beschrieben und daraus zu entnehmen. Das Ziel des vorliegenden Teilkapitels ist es, den Einfluss der PCM-Spaltbreite auf das Sorptionsverhalten in der Adsorbensschüttung am Beispiel technisch relevanter Betriebsbedingungen zu analysieren. Hierfür werden anwendungsrelevante Sorptionszyklen aus dem SHED-Test herangezogen. Die dazugehörige Simulationsprozedur umfasst die reine Beladungsphase der VK sowie eine anschließende Regenerationsphase am Beispiel des EU-1D-RL. Während der Variation der Trennwanddicke bleibt deren Außenfläche, die an das äußere Festbett angrenzt, im Raum fixiert und es findet eine Kammererweiterung in Richtung der inneren Sorptionskammer statt. Als Ergebnis dieser Sensitivitätsanalyse resultiert eine optimierte PCM-Spaltbreite und damit gleichzeitig eine geeignete Menge des Latentwärmespeichers für ausgewählte Betriebsbedingungen. Im ersten Schritt erfolgt die Auswertung der Spaltbreitenvariation bzgl. des Beladungsprozesses und im Nachgang am Beispiel der Regenerationsphase.

Auswirkung der PCM-Menge auf die Adsorption

Die Beladungskapazität des Adsorbers lässt sich generell auf zwei unterschiedliche Arten steigern. Zum einen durch eine Erhöhung der Adsorbensmasse und demnach des chemischen Sorptionsspeichers und zum anderen mit Hilfe einer Festbettkühlung. Die chemische Speichermasse ist allerdings durch die Bauform des Adsorbers limitiert und für diverse Betriebsbedingungen nicht zielführend. So wird der Adsorber z. B. während der VK im SHED-Test bis zum Durchbruch beladen, bevor eine definierte Regenerationsphase stattfindet, in der sich nur eine gewisse Adsorptivmenge desorbieren lässt. Infolgedessen führt in diesem Zusammenhang eine größere Adsorbensmenge zu keinem Vorteil, sondern vielmehr zu einem Nachteil bzgl. der Gewichts- und Bauraumanforderungen. Im vorliegenden Fall werden durch den Ersatz der klassischen Trennwand mit einer PCM-Kammer in Mehrkammeradsorbern potenzielle Freiräume zur Adsorberoptimierung ausgenutzt. Damit bleibt der chemische Sorptionsspeicher erhalten und es findet eine zusätzliche Effizienzsteigerung des Sorptionsverhaltens durch das PCM statt. Um dennoch den Einfluss einer reinen Temperierung durch Latentwärmespeicher gegenüber einer einfachen Vergrößerung der Adsorbensmenge extrahieren zu können, ist es erforderlich, eine Simulationsstudie mit einer Erhöhung der Adsorbensmenge durch eine Verkleinerung der Trennwanddicke mit und ohne PCM auszuwerten. In Abb. 7.16 sind dazu entsprechende Berechnungsergebnisse für eine PCM-Spaltbreite von $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ und $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ ohne PCM im Vergleich zur Variante mit PCM-28 für $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ gezeigt. Hierbei werden die einzelnen Modifikationen mit dem Durchbruchverhalten der Referenzsimulation während der VK in Form von 2D-Temperatur- und Beladungsprofilen gegenübergestellt.

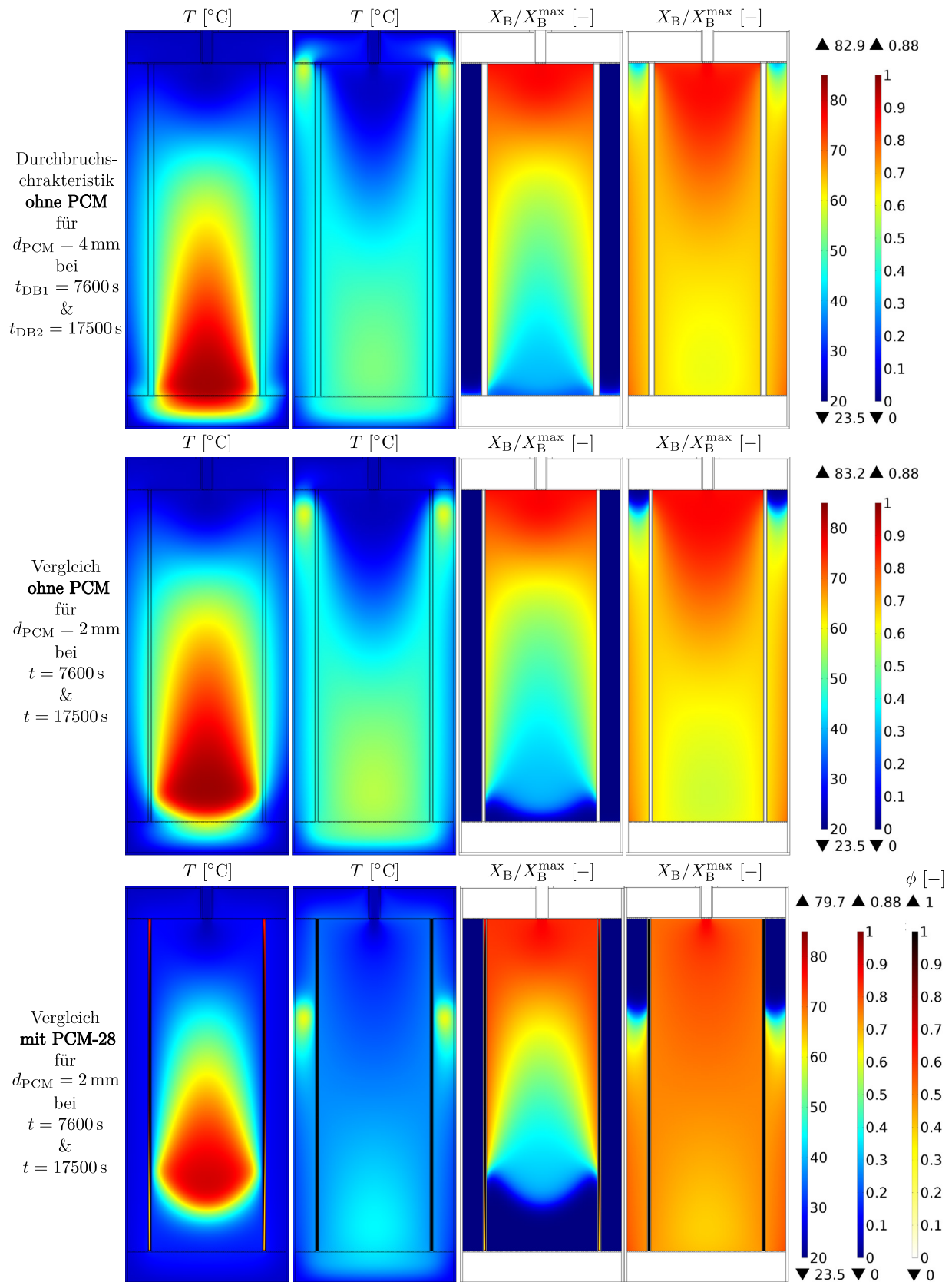


Abbildung 7.16: Vergleich des Durchbruchverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für eine Verringerung der PCM-Spaltbreite auf $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ ohne und mit PCM-28 gegenüber dem Referenzfall ohne PCM-28 mit $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur $T [^{\circ}\text{C}]$ und relativen n-Butan-Beladung $X_B/X_B^{\text{max}} [-]$ als Funktion der Zeit $t [\text{s}]$. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Ein Vergleich der Referenzsimulation ohne PCM mit einer Trennwanddicke von $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ gegenüber der Variante mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ zeigt, dass der Durchbruch in beiden Festbetten mit dem vergrößerten inneren Festbett nur geringfügig besser ist. Dies bestätigt ebenfalls die Betrachtung des Temperaturprofils sowie der dazugehörigen Relativbeladung. Beide Parameterverläufe sind ähnlich ausgeprägt. Die Verringerung der Trennwanddicke um 2 mm entspricht in der gegebenen Mehrkammergeometrie einer Volumenzunahme der inneren Adsorbensschüttung von 4,72 %. In diesem Fall steht mehr Adsorbens für die Aufnahme von n-Butan zur Verfügung. Auf der anderen Seite führt der dadurch erhöhte exotherme Adsorptionsprozess zu einer stärkeren Wärmeentwicklung und folglich zu einer Verschlechterung in der AKZ. Hierdurch wird der mögliche Vorteil einer Adsorbensmassenerhöhung nahezu neutralisiert. Dem gegenüber zeigt sich für die numerische Simulation mit thermischer Optimierung bei der gleichen Spaltbreite der PCM-Kammer von $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ eine signifikante Steigerung der Adsorptionsfähigkeit. In dieser Konfiguration tritt der Durchbruch in beiden Sorptionskammern wesentlich später ein. Der Grund hierfür liegt in der intensiven Abkühlung beider Festbetten durch den latenten Schmelzvorgang im PCM. Entsprechend ist dabei auch die Relativbeladung sichtlich stärker ausgeprägt als für die Simulationsvarianten ohne PCM. Gemäß dieser Analyse lässt sich festhalten, dass der Effekt einer Temperaturabsenkung während der Beladungsphase mit dem hier eingesetzten Latentwärmespeicher deutlich höher ist als eine einfache Erhöhung der Adsorbensmasse. Im nächsten Schritt gilt es die Frage zu beantworten, inwieweit sich eine Erhöhung der PCM-Menge bei gleichzeitiger Verringerung der Adsorbensmasse auf das Adsorptionsverhalten auswirkt. Dazu wird die Spaltbreite der PCM-Kammer schrittweise um 2 mm variiert. Dies entspricht in dem vorliegenden Mehrkammermodell einer Volumenänderung des inneren Festbettes bzw. der PCM-Kammer von je 4,72 %. Demnach liegt, ausgehend von der Referenzkonfiguration bei $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$, für die PCM-Spaltbreite von $d_{\text{PCM}} = 6 \text{ mm}$ eine Volumenzunahme an PCM von 4,72 % und bei $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$ von 9,44 % vor. Auf der anderen Seite ergibt sich für die Konfiguration mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ eine Volumenverkleinerung der PCM-Kammer von 4,72 %. Ausgewertet wird der Adsorptionsprozess aller thermisch optimierten Adsorbervarianten im Vergleich zum Durchbruchverhalten beider Festbetten der Referenzsimulation ohne PCM. In Abb. 7.17 sind dazu zunächst die numerische Simulationsergebnisse für den Durchbruch in der inneren Sorptionskammer gezeigt.

Die Beladungsfront ist in der PCM-Variante mit $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$ gegenüber den restlichen Konfigurationen am weitesten fortgeschritten. Ähnlich dem Referenzfall ohne PCM findet hierbei bereits ein Durchbruch in der inneren Sorptionskammer statt. Obwohl die Wanderung der MTZ im Fall mit $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$, bedingt durch die um 9,44 % geringere Adsorbensmasse im inneren Festbett, leicht schneller ist als in der Berechnung ohne PCM, stellt sich hierbei eine wesentlich höhere Relativbeladung ein. Ein derartiges Beladungsverhalten lässt sich auf den Effekt der kontinuierlichen Festbettkühlung durch das umliegende PCM erklären. Die Wärmeaufnahme des Latentwärmespeichers führt im inneren Festbett zu einem deutlich schmäleren Temperaturprofil. Dementsprechend steigt in diesem Bereich die Adsorptionsfähigkeit und damit die Relativbeladung an. Die PCM-Spaltbreite von $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$ stellt für die gegebenen Betriebsbedingungen einen Maximalwert dar, ab dem der Verlust des chemischen Speichers gegenüber dem Effekt einer thermischen Adsorbervoptimierung mit PCM überwiegt und deshalb nicht überschritten werden sollte. Das beste Ergebnis in dieser Sensitivitätsanalyse zeigt die thermisch optimierte Variante mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$, in der nicht nur die Adsorbensmasse um 4,72 % gesteigert wird, sondern auch eine zusätzliche Festbettkühlung infolge des Latentwärmespeichers stattfindet. Dabei bewirkt, wie bereits in Abb. 7.16 gezeigt, hauptsächlich der hohe Anteil an geschmolzenem PCM die deutliche Verzögerung der Beladungsfront. Die numerischen Simulationsergebnisse ergeben in der thermisch optimierten Variante

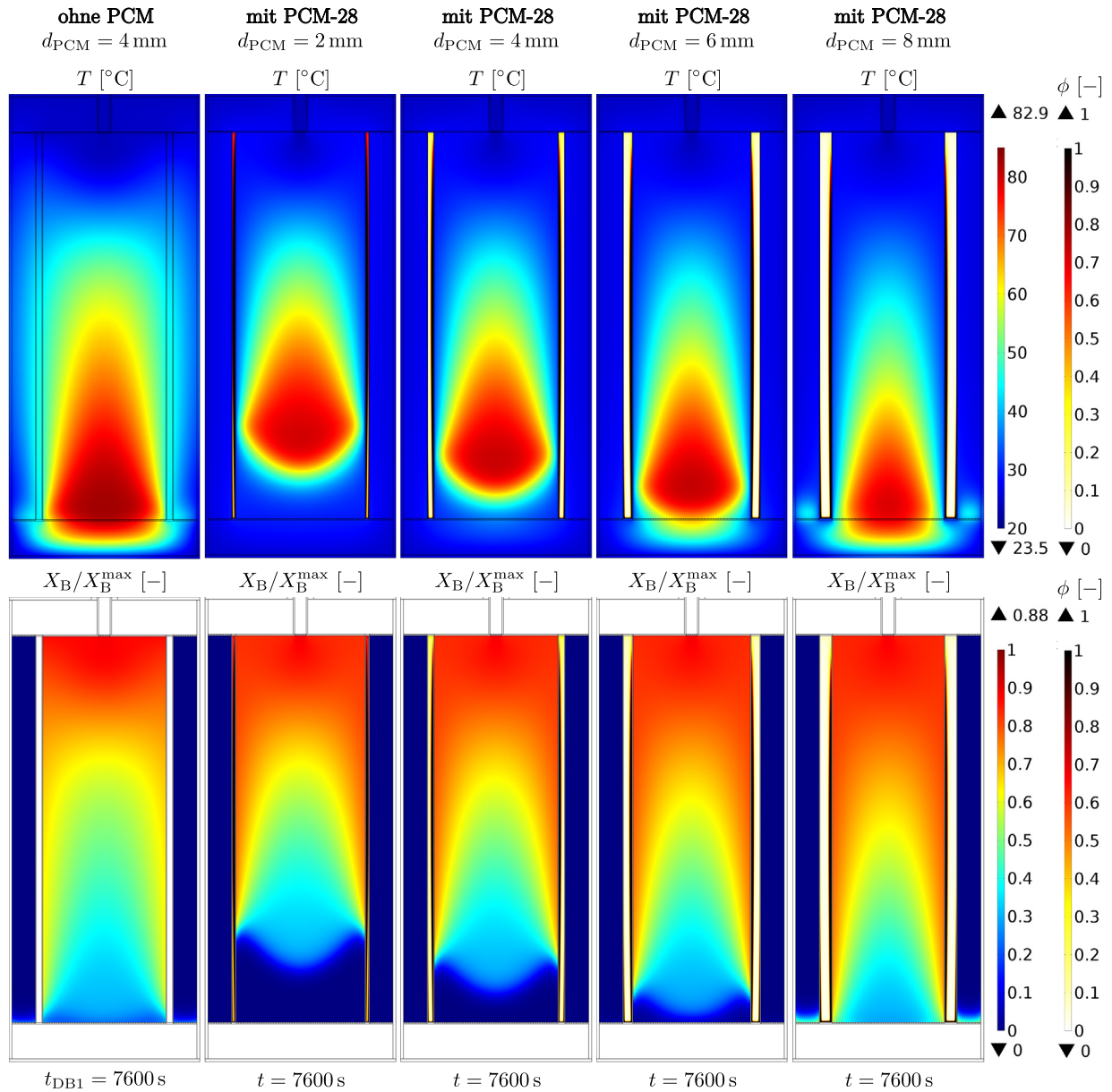


Abbildung 7.17: Vergleich des Adsorptionsverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene PCM-Spaltbreiten d_{PCM} [mm] mit PCM-28 gegenüber dem Referenzfall ohne PCM bei deren Durchbruch in der inneren Sorptionskammer von $t_{\text{DB1}} = 7600$ s. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{max} [-]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

mit $d_{\text{PCM}} = 4$ mm nur eine leicht geringere Beladungsfähigkeit gegenüber der Konfiguration mit $d_{\text{PCM}} = 2$ mm und gleichzeitig einen dazu höheren nicht geschmolzenen PCM-Anteil. Dieser ermöglicht eine genügend hohe Restkapazität für die Temperierung des äußeren Festbettes und ist damit der thermisch optimierten Variante mit $d_{\text{PCM}} = 2$ mm vorzuziehen. Um diese Vorauswahl bestätigen zu können, ist es relevant, auch das Adsorptionsverhalten in der äußeren Sorptionkammer zu bewerten. Dazu sind in Abb. 7.18 die zweidimensionalen Verläufe der Temperatur und Relativbeladung für die einzelnen Konfigurationen im Vergleich zum Gesamtdurchbruch des Referenzfalls ohne PCM dargestellt.

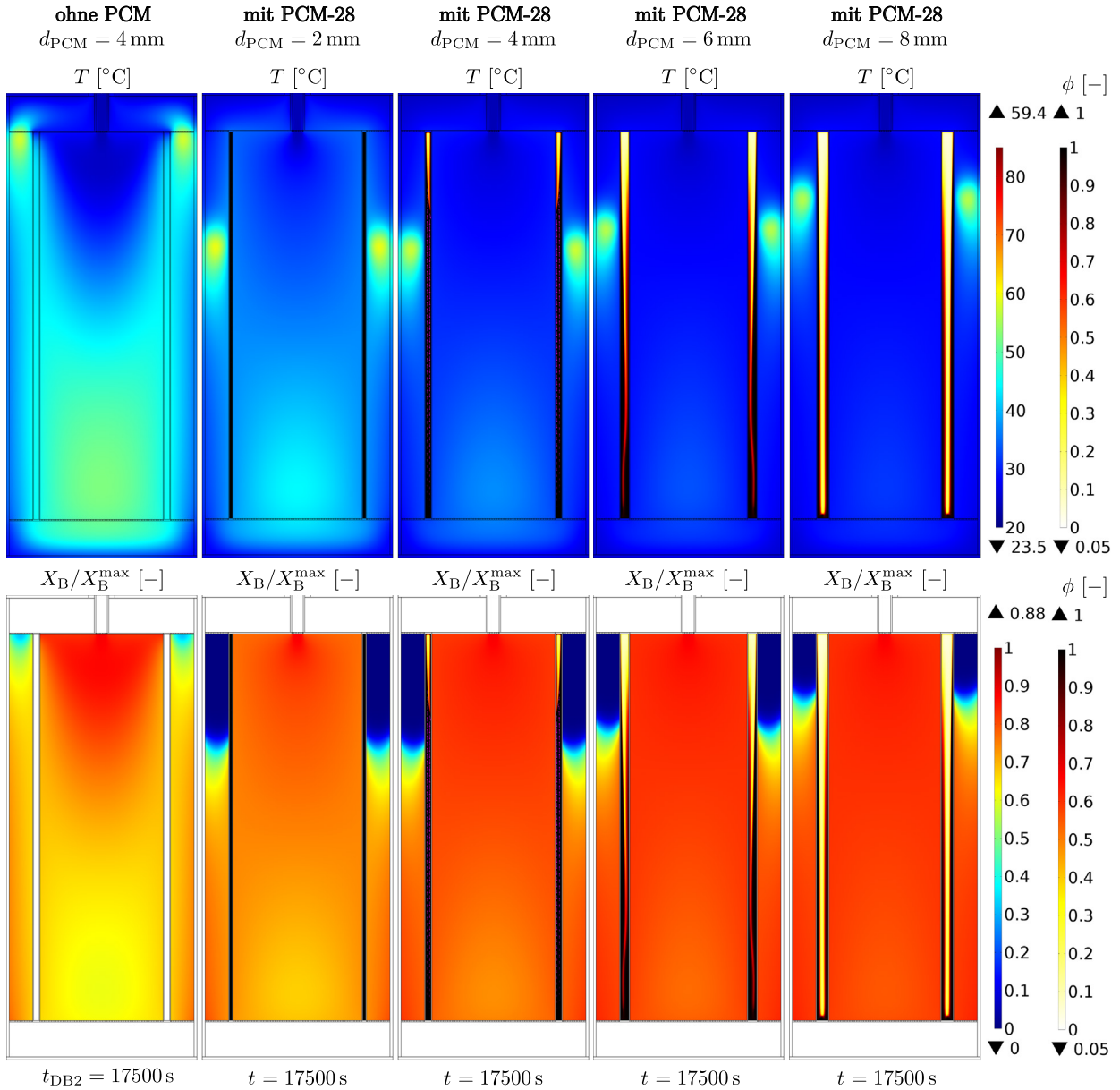


Abbildung 7.18: Vergleich des Adsorptionsverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene PCM-Spaltbreiten d_{PCM} [mm] mit PCM-28 gegenüber dem Referenzfall ohne PCM bei deren Durchbruch in der äußeren Sorptionskammer von $t_{\text{DB2}} = 17500$ s. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Im Gegensatz zu allen thermisch optimierten Adsorbervarianten tritt der Durchbruch in der äußeren Sorptionskammer im Referenzfall ohne PCM bedeutend schneller ein. Der Grund für das verhältnismäßig schlechte Beladungsverhalten liegt hierbei in den relativ hohen Festbetttemperaturen, die mit zunehmender Beladungsdauer die AKZ des Adsorbers verringern. An der Stelle zeigen die Berechnungsergebnisse mit PCM den gewünschten Kühleffekt in der Adsorbensschüttung und damit eine wesentlich bessere Adsorptionsfähigkeit. Selbst in der PCM-Variante mit $d_{\text{PCM}} = 8$ mm mit einer um 9,44 % geringeren Adsorbensmasse wandert die MTZ sichtlich langsamer als im Fall ohne thermische Unterstützung. Das vorteilhafteste Beladungsverhalten resultiert aus dieser Simulationsauswertung für die thermisch optimierte Ausführung mit $d_{\text{PCM}} = 4$ mm. Der

Grund hierfür ist die kontinuierliche und durchgehende Aufschmelzung des Latentwärmespeichers parallel zur MTZ im Festbett und damit einer optimalen Ausnutzung der gesamten PCM-Masse. Gerade deshalb ist die Spaltbreite für den Beladungsprozess in der Form auszulegen, dass der latente Phasenübergang im PCM erst kurz vor dem Durchbruch der letzten Sorptionskammer vollständig abgeschlossen ist. In der Konfiguration mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ ist hingegen das PCM bereits frühzeitig, d. h. bereits vor dem Gesamtdurchbruch im Adsorber, komplett aufgeschmolzen. Infolgedessen fehlt teilweise der latente Phasenwechsel im PCM für eine Kühlung des äußeren Festbettes, sodass das Optimierungspotenzial nicht ausreichend genutzt werden kann. Dies bestätigt das dazugehörige Temperaturprofil, in dem eine höhere Temperaturentwicklung gegenüber den anderen PCM-Varianten zu erkennen ist. Passend dazu weist der Beladungsverlauf eine etwas geringere Lokalbeladung auf.

Der Vergleich der einzelnen Beladungsprofile macht ein steigendes Adsorptionspotenzial mit zunehmender Menge an PCM deutlich, auch wenn die Geschwindigkeit der Beladungsfront zunimmt. Das beschleunigte Durchbruchverhalten lässt sich auf die zu geringe Ausnutzung des latenten Phasenübergangs mit steigender Spaltbreite der PCM-Kammer bei gleichzeitiger Reduzierung der Adsorbensmasse zurückführen. Der Verlust an Adsorbens wird durch die Effizienzsteigerung des Adsorptionsverhaltens mit Einsatz von Latentwärmespeichern, selbst für den Fall mit $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$, ausreichend kompensiert. Um die getroffene Auswahl der thermisch optimierten Adsorbervariante mit einer Spaltbreite der PCM-Kammer von $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ abschließend verifizieren zu können, wird im Folgenden mit Hilfe von Abb. 7.19 eine Bewertung des Einflusses der PCM-Spaltbreitenvariation auf das Durchbruchverhalten beider Festbetten und der damit verbundenen Adsorptionsmasse im Adsorber durchgeführt.

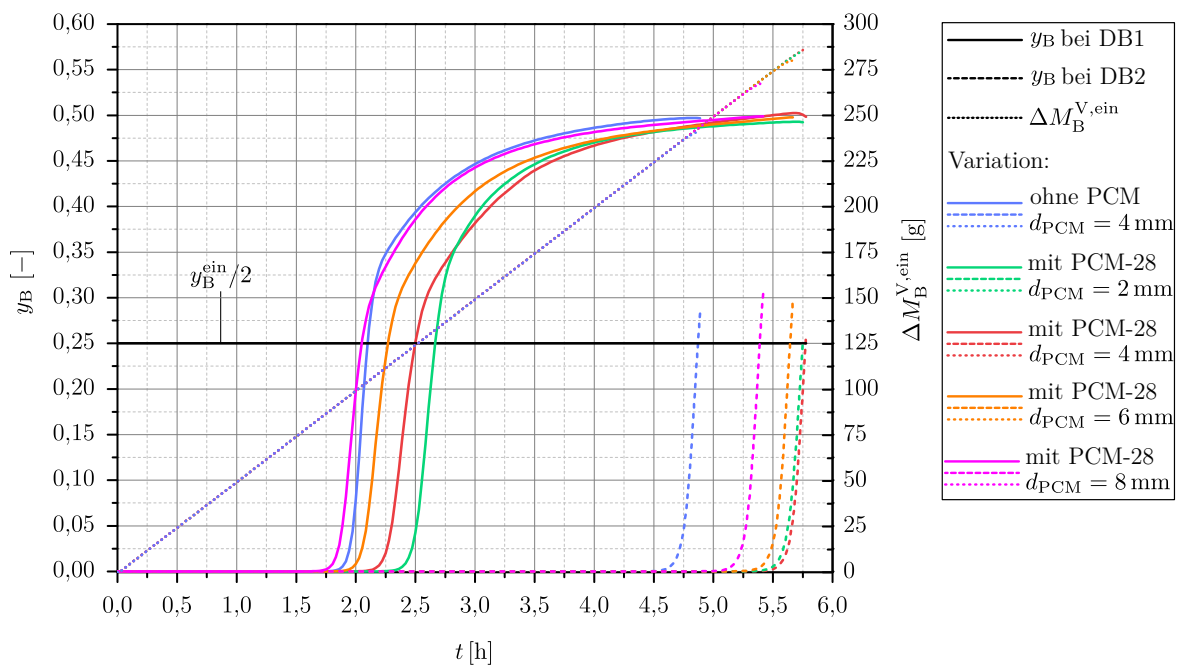


Abbildung 7.19: Vergleich des Durchbruchverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene PCM-Spaltbreiten d_{PCM} [mm] mit PCM-28 gegenüber dem Referenzfall ohne PCM. Gezeigt sind die Durchbruchkurven y_B [-] der inneren (DB1) und äußeren (DB2) Sorptionskammer sowie die jeweils insgesamt im Adsorber aufgenommene (integrierte) n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,ein}$ [g] als Funktion der Zeit t [h].

Der Wechsel in der Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ wird in der Auswertung der Durchbruchkurven für den PCM-Fall mit $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$ besonders deutlich. Da zum Zeitpunkt des ersten Durchbruchs im inneren Festbett der Latentwärmespeicher noch nicht genügend aufgeschmolzen ist, kann die thermische Effizienzsteigerung gegenüber dem Verlust an Adsorbensmasse von 9,44 % nicht kompensiert werden. Demzufolge tritt die erste Durchbruchkurve im Referenzfall ohne PCM zunächst etwas später ein. Dies ändert sich allerdings infolge des zunehmenden Phasenübergangs im PCM und der damit verbundenen Festbettkühlung im weiteren Verlauf der Beladungsphase. Ferner wird der Effekt einer besseren Ausnutzung der PCM-Menge in der Ausführung mit $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ gegenüber der in der inneren Sorptionskammer noch besten Variante mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ sichtbar. Mit steigender Beladungsdauer flacht der Anstieg des n-Butan-Massenanteils am Durchbruch des inneren Festbettes für die PCM-Variante mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ stärker ab als im Fall mit $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$. Die dabei vergleichsweise höhere Zunahme der Adsorptivmenge in der Bulk-Fluidphase ist ein Indikator für die geringere Adsorptionsmenge. Diese Eigenschaft lässt sich durch die länger andauernde PCM-Aufschmelzung und der damit verbundenen intensiveren Festbettkühlung in der Konfiguration mit $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ begründen – vgl. Abb. 7.18. Bis zum Abschluss der Beladungsphase wird in allen thermisch optimierten Ausführungen stets eine zweistellige Erhöhung der Adsorptionsmasse erreicht, die sich im Referenzfall ohne PCM zu $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V, ein}} = 241,30 \text{ g}$ ergibt. Dem gegenüber kann in den PCM-Fällen eine Effizienzsteigerung der Adsorption bei $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$ um 10,97 % (26,49 g), für $d_{\text{PCM}} = 6 \text{ mm}$ um 16,10 % (38,82 g), bei $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ um 18,86 % (44,88 g) sowie für $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ um 18,01 % (43,46 g) erreicht werden. Aus der gezeigten Studie resultiert abschließend mit $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$ die Auswahl einer optimalen PCM-Spaltbreite für die thermische Adsorberoptimierung.

Auswirkung der PCM-Menge auf die Desorption

In welchem Umfang sich die PCM-Menge auf das Desorptionsverhalten im Adsorber auswirkt, wird im Folgenden am Beispiel des RL als Teil des EU-1D-Szenarios analysiert. Dazu erfolgt im ersten Schritt anhand von Abb. 7.20 die Auswertung des Einflusses einer Variation der PCM-Spaltbreite auf das Temperatur- und Beladungsverhalten im Adsorber für einen repräsentativen Zeitpunkt am Ende der Regenerationsphase bei $t = 3600 \text{ s}$.

Alle thermisch optimierten Adsorbervarianten weisen am Ende der Regenerationsphase gegenüber dem Referenzfall ohne PCM höhere Relativbeladungen auf. Diese Eigenschaft lässt sich für die numerischen Simulationen mit PCM auf die hohe Anfangsbeladung durch den zuvor optimierten Beladungsprozess in der VK zurückführen – vgl. Abb. 7.18. Die endotherme Desorption bewirkt in allen Konfigurationen innerhalb der Adsorbensschüttung einen starken Temperaturabfall. Dabei sinken die Festbetttemperaturen teilweise auf unter 10°C und liegen damit deutlich unter der Zulauftemperatur des Spülgases von $T^{\text{ein}} = 20^\circ\text{C}$. Auf der anderen Seite entsteht durch den Erstarrungsprozess im Latentwärmespeicher eine Wärmeabfuhr an die umliegenden Festbetten. Dadurch steigen die Temperaturen in der Nähe der PCM-Kammer deutlich an. Diese Form der Festbettaufheizung begünstigt wiederum den endothermen Desorptionsprozess. Je länger der Phasenübergang im PCM andauert, desto höher fällt demnach auch die Effizienzsteigerung der Desorption aus. Eine Ausnahme im Temperaturprofil des Adsorbers bildet die PCM-Konfiguration mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$, für die trotz des Einsatzes eines Latentwärmespeichers insgesamt das niedrigste Temperaturniveau erreicht wird. In diesem Fall ist die thermische Unterstützung der Desorption

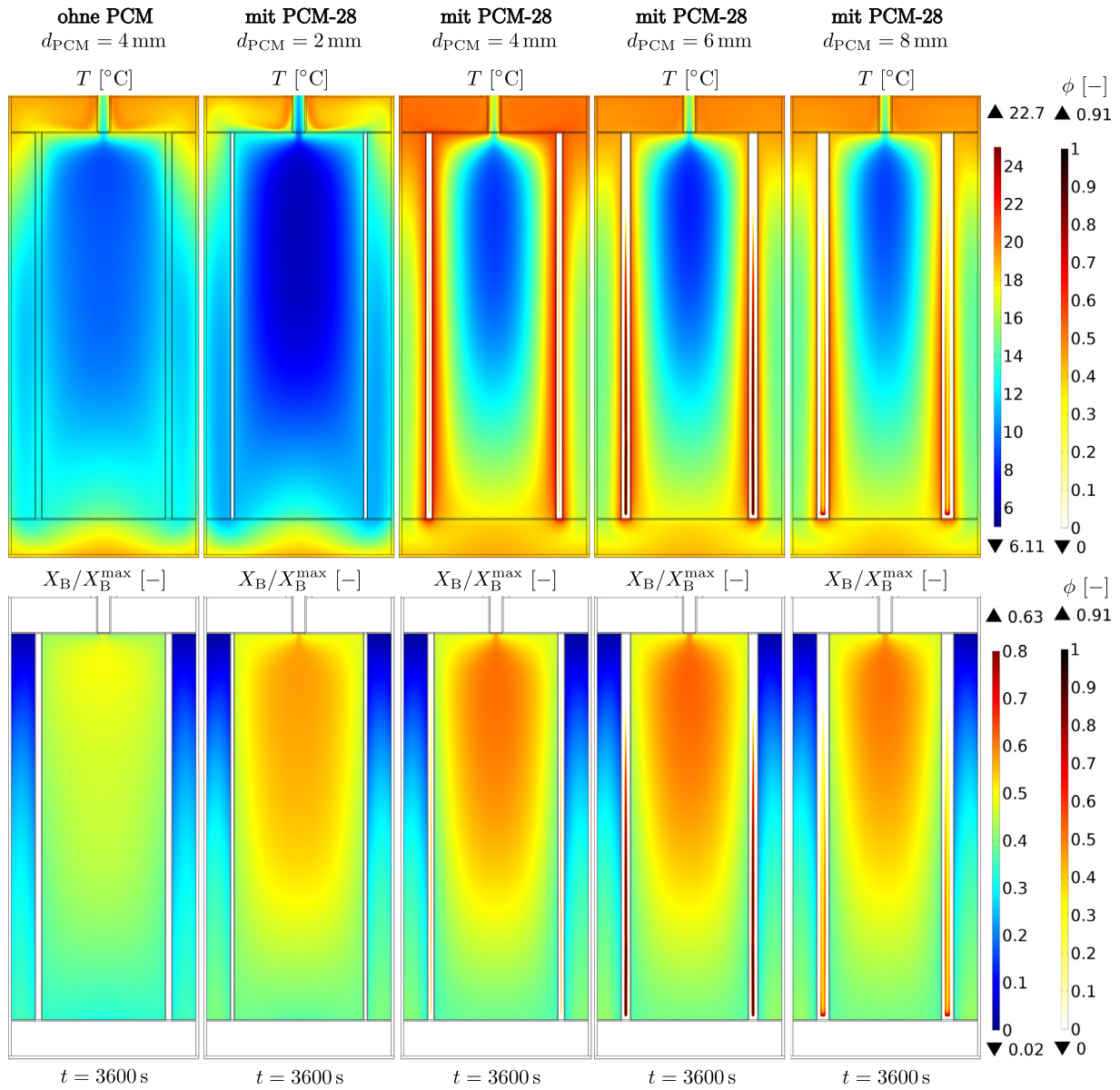


Abbildung 7.20: Vergleich des Desorptionsverhaltens im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene PCM-Spaltbreiten d_{PCM} [mm] mit PCM-28 gegenüber dem Referenzfall ohne PCM nach einer Regenerationsdauer von $t_{\text{DB1}} = 3600$ s. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

durch die PCM-Erstarrung bereits beendet, sodass sich das Festbett nur noch infolge des endothermen Desorptionsprozesses in der Adsorbensschüttung abkühlt. Obwohl im Referenzfall ohne PCM keine Aufheizung der Sorptionskammern durch einen Latentwärmespeicher vorliegt, fallen hierbei die Adsorbertemperaturen insgesamt höher aus als in der PCM-Variante mit $d_{\text{PCM}} = 2$ mm. Dieses Verhalten lässt sich auf die geringe Desorptionsrate im Fall ohne thermische Adsorberoptimierung zurückführen. Dabei kühlen die Festbetten, bedingt durch die abnehmende endotherme Desorption, weniger stark ab. Ein anderes Verhalten zeigt sich hingegen für die Konfigurationen mit größeren PCM-Mengen. Hierbei ist der Erstarrungsvorgang des PCM wie im Fall mit $d_{\text{PCM}} = 4$ mm entweder nahezu abgeschlossen oder wie in den Varianten mit $d_{\text{PCM}} = 6$ mm und $d_{\text{PCM}} = 8$ mm noch aktiv. Die höchsten Temperaturmaxima finden sich zum betrachtenden Zeitpunkt in der temperier-

ten Ausführung mit $d_{\text{PCM}} = 4 \text{ mm}$. Dies liegt darin begründet, dass im Gegensatz zu den anderen PCM-Konfigurationen das PCM zu Beginn des Regenerationsvorgangs vollständig geschmolzen war und erst am Ende der Desorptionsphase wieder ganz erstarrt ist. Folglich lässt sich auf diese Weise das gesamte Potenzial des Latentwärmespeichers zur thermischen Optimierung des Desorptionsprozesses bis zum Abschluss des Regenerationsvorgangs nutzen. Der höchste Flüssigkeitsanteil des PCM zeigt sich im Fall mit $d_{\text{PCM}} = 6 \text{ mm}$. In dieser Variante ist beim Regenerationsstart gegenüber der Auswahl mit $d_{\text{PCM}} = 8 \text{ mm}$ mehr flüssiges PCM vorhanden, sodass in Letzterer am Ende der Desorptionsphase der Flüssigkeitsanteil geringer ausfällt.

In allen numerischen Simulationen mit PCM ist die Relativbeladung am Ende der Regenerationsphase insgesamt hoch. Dies sind Bereiche, an denen der Desorptionsvorgang infolge der dazugehörigen hohen Vorbeladung (vgl. Abb. 7.18) noch nicht ausreichend fortgeschritten ist. Allein aus der örtlichen Auswertung des Temperatur- und Beladungsprofils lässt sich das Optimierungspotenzial durch den Einsatz von Latentwärmespeichern nicht abschließend klären. Angesichts dessen wird nachstehend mit Hilfe von Abb. 7.21 der ausgetragene Massenstrom an n-Butan $\dot{M}_{\text{B}}^{\text{V,aus}}$ sowie die dazugehörige Desorptionsmasse $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V,aus}}$ [g] für die entsprechende Variation der PCM-Spaltbreite mit und ohne PCM-28 als Funktion der Regenerationszeit ausgewertet.

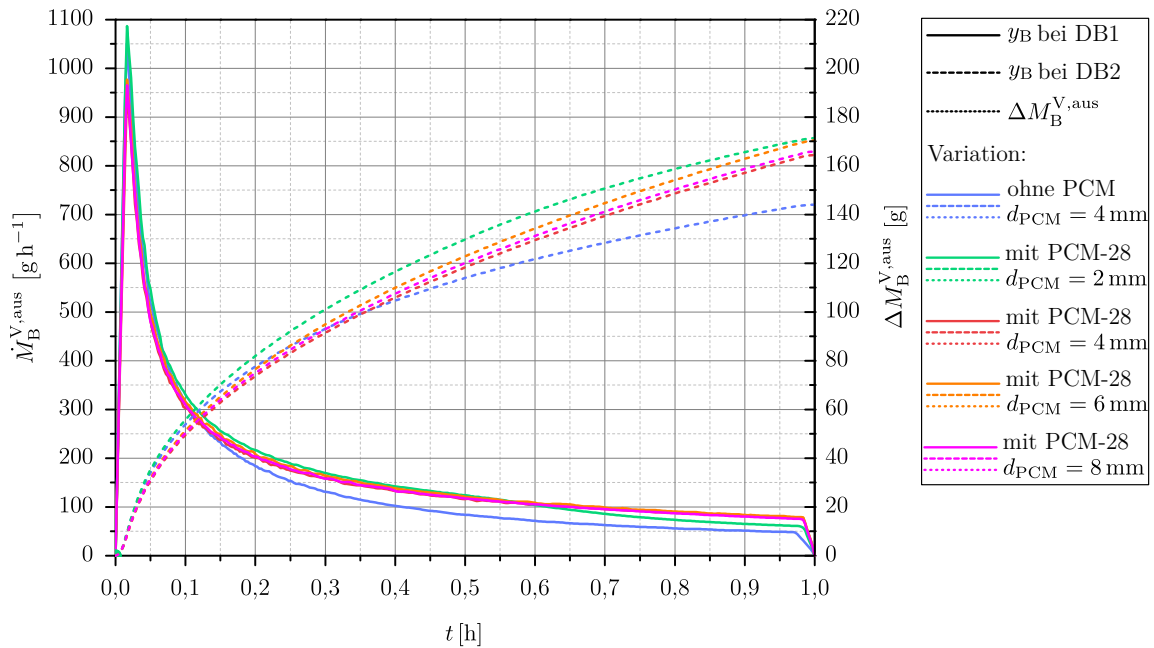


Abbildung 7.21: Vergleich der Regenerationsmengen im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene PCM-Spaltbreiten mit PCM-28 gegenüber dem Referenzfall ohne PCM. Gezeigt sind der Austrittsmassenstrom an n-Butan am Umgebungsanschluss des Adsorbers $\dot{M}_{\text{B}}^{\text{V,aus}}$ [g h⁻¹] sowie die dabei ausgetragene Masse an n-Butan $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V,aus}}$ [g] als Funktion der Zeit t [h].

Nach einem anfangs hohen Massenstrom fällt dieser im Referenzfall ohne PCM nach ca. 0,15 h unter das Niveau der thermisch optimierten Szenarien. Ab diesem Zeitpunkt macht sich die Effizienzsteigerung des Desorptionsprozesses infolge der PCM-Erstarrung bemerkbar. Der zuvor sichtbar hohe Anstieg in der ausgetragenen Desorptionsmasse im PCM-Fall mit $d_{\text{PCM}} = 2 \text{ mm}$ kann auf die vollständige Erstarrung des Latentwärmespeichers und somit eine intensive Aufheizung der Adsorbenschüttung zurückgeführt werden. Letztlich kann dadurch ein hohes Maß an n-Butan desorbieren.

Nachdem der Phasenwechsel abgeschlossen ist, flacht der Verlauf der ausgetragenen n-Butan-Masse ab und der dazugehörige Massenstrom sinkt unter das Niveau der restlichen PCM-Varianten ab. Dieser Zustand tritt nach etwa der Hälfte der Regenerationszeit bei $t = 0,5$ h ein. Die Auswertung zeigt, dass mit der geringsten PCM-Menge bei $d_{\text{PCM}} = 2$ mm mit 171,38 g am meisten n-Butan aus den Festbetten desorbiert wird und im Referenzfall ohne PCM mit 144,06 g am wenigsten. Dies entspricht einer Differenz für $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V,aus}}$ von 27,32 g und damit einer Effizienzsteigerung von 18,96 %. Gegen Ende der Regenerationsphase werden mit der Konfiguration für $d_{\text{PCM}} = 6$ mm ähnlich hohe Desorptionsmassen von 170,43 g erreicht. Im Gegensatz zu den anderen PCM-Varianten ist an der Stelle der latente Erstarrungsvorgang noch nicht abgeschlossen. Bezogen auf den Referenzfall ohne PCM entspricht dies einer Erhöhung für $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V,aus}}$ um 26,37 g bzw. einer Verbesserung des Desorptionsverhaltens von 18,30 %. Ferner werden in den anderen beiden Ausführungen mit $d_{\text{PCM}} = 8$ mm und $d_{\text{PCM}} = 4$ mm n-Butan-Massen von 165,87 g sowie 164,47 g aus den Festbetten rausgelöst. Im Vergleich zu der Berechnung ohne PCM ergeben sich dabei höhere Desorptionsmassen. Für den Fall mit $d_{\text{PCM}} = 8$ mm entspricht das einer Erhöhung von 15,14 % und für die Konfiguration mit $d_{\text{PCM}} = 4$ mm von 14,17 %.

Aus der gezeigten Bewertung des Desorptionsverhaltens für unterschiedliche PCM-Spaltbreiten geht hervor, dass die Auswahl einer optimalen PCM-Menge vorwiegend vom Erstarrungsverhalten des Latentwärmespeichers sowie der Regenerationsdauer abhängig ist. Für kurze Desorptionsphasen ist eine geringe Menge an PCM vorteilhaft, wohingegen mit zunehmender Regenerationsdauer die Vorteile einer größeren Menge an PCM überwiegen. In jeder PCM-Variante ist jedoch infolge des latenten Phasenwechsels der Desorptionsprozess gegenüber einem nicht temperierten Adsorber wesentlich effizienter. Mit den evaluierten Konfigurationen kann die Desorptionsmasse an n-Butan für den vorliegenden Regenerationszyklus um ca. 14 – 19 % gesteigert werden. Da die Menge des Latentwärmespeichers nicht ausschließlich eine Auswirkung auf das Desorptionsverhalten, sondern ebenfalls auf den Adsorptionsprozess besitzt, wird nach abschließender Bewertung der vorgestellten Sensitivitätsanalysen für den untersuchten Adsorber eine Spaltbreite der PCM-Kammer von $d_{\text{PCM}} = 4$ mm ausgewählt. Der Grund für diese Auswahl beruht auf folgenden Tatsachen: zum einen wird mit dieser Konfiguration die höchste Adsorptionsmenge erreicht und zum anderen werden ähnlich hohe Desorptionsmassen erzielt wie mit einer höheren Menge an PCM, jedoch ohne dabei die Adsorbenschüttung und damit den chemischen Sorptionsspeicher partiell zu substituieren. In beiden Sorptionsphasen lässt sich mit der gewählten Konfiguration das vollständige Potenzial des PCM ausnutzen, indem über den gesamten Zyklus ein Phasenwechsel stattfindet.

7.3.4 Einfluss des PCM-Schmelzbereiches auf die Sorption

Neben der PCM-Menge stellt auch der Phasenübergangsbereich des Latentwärmespeichers eine wichtige Optimierungsgröße hinsichtlich der Verbesserung des Sorptionsverhaltens im Adsorber dar. Die Wahl des Schmelzbereiches ist dabei von den Betriebsbedingungen des Adsorbers abhängig. Je nach Konstellation aus dem zu betrachtenden Prüfszenario sowie dem Phasenübergangsbereich des PCM kann dabei die thermische Adsorberoptimierung unterschiedlich hoch ausfallen. Um den Einfluss einer Variation des PCM-Schmelzbereiches auf das Sorptionsverhalten im Adsorber bewerten zu können, werden im Folgenden typische Beladungs- und Regenerationsphasen für technisch relevante PKW-Adsorber betrachtet. Dazu zählen die reine Beladungsphase der VK und der Regenerationszyklus am Beispiel des EU-1D-Prüfszenarios. In Bezug auf eine realitätsnahe Bewertung der Auswirkung des Phasenübergangsbereiches auf den Sorptionsprozess im Adsorber

werden in dieser Arbeit marktreife und kommerziell erhältliche PCM des Herstellers Rubitherm Technologies GmbH [113] verwendet. Die dazugehörigen Stoffdaten sind aus Tab. 4.8 zu entnehmen. Je nach Schmelzbereich ist dabei die latente Phasenwechselenthalpie unterschiedlich, die sich für die gegebenen Stoffe in einem Wertebereich von $\Delta h_f = 200 - 245 \text{ kJ}$ erstreckt. Als Latentwärmespeicher mit dem kleinsten Phasenübergangsbereich wird in dieser Sensitivitätsanalyse das PCM-22 eingesetzt, das eine mittlere Schmelztemperatur von $\bar{T}_f = 21,5^\circ\text{C}$ besitzt. Darin findet der Phasenwechsel in einem Temperaturintervall von $20 - 23^\circ\text{C}$ mit einer Phasenwechselenthalpie von $\Delta h_f = 200 \text{ kJ}$ statt. Das PCM mit dem breitesten Schmelzbereich stellt dabei das PCM-35 mit $\bar{T}_f = 35^\circ\text{C}$ und $\Delta h_f = 240 \text{ kJ}$ dar, das innerhalb eines Temperaturbereiches von $34 - 36^\circ\text{C}$ einen Phasenwechsel vollzieht. Dazwischen liegen die Latentwärmespeicher PCM-25 mit $\bar{T}_f = 24^\circ\text{C}$ bei einem vergleichsweise breiten Schmelzbereich von $22 - 26^\circ\text{C}$ und einer Phasenwechselenthalpie von $\Delta h_f = 230 \text{ kJ}$ sowie das bereits verwendete PCM-28 mit $\bar{T}_f = 28^\circ\text{C}$ bei einem Phasenwechselbereich von $27 - 29^\circ\text{C}$ und der höchsten Latentwärme mit $\Delta h_f = 245 \text{ kJ}$. Nachstehend erfolgt im ersten Schritt – analog zu Kap. 7.3.3 – eine Analyse des Effektes einer Variation des Schmelzbereiches auf die Beladungsphase der VK und anschließend eine Bewertung der Regenerationsphase am Beispiel des EU-1D-Prüfszenarios.

Auswirkung des PCM-Schmelzbereiches auf die Adsorption

Zunächst werden die Auswirkungen einer Variation des PCM-Schmelzbereiches auf das Beladungsverhalten im Adsorber analysiert. In Abb. 7.22 sind hierzu die 2D-Profile der Temperatur sowie Relativbeladung des Adsorbers für alle Varianten mit und ohne PCM dargestellt.

Der früheste Durchbruch findet im inneren Festbett des Referenzfalls ohne PCM statt. Kurz darauf folgt der Durchbruch für die Variante PCM-22 mit niedrigem Schmelzpunkt. Hingegen ist die Beladungsfront im Fall mit PCM-25 zum betrachtenden Zeitpunkt am langsamsten. In der Variante PCM-22 findet keine thermische Optimierung durch einen latenten Phasenübergang im PCM statt, da hierbei der obere Schmelzpunkt des Latentwärmespeichers mit 23°C um $0,5^\circ\text{C}$ unterhalb der Anfangs-, Umgebungs- und Zulufttemperatur liegt. Infolgedessen ist das PCM bereits zu Beginn der Beladungsphase vollständig flüssig. Dennoch ist die Betrachtung dieser Konfiguration wichtig, da allein durch die konvektive Strömung² innerhalb des makroverkapselten PCM Adsorptionswärme aus den angrenzenden Festbetten umgewälzt wird, wodurch die MTZ in der Adsorbentenschüttung teilweise abgekühlt werden kann. Das flüssige PCM fungiert dabei als Wärmetauscher und verhindert in gewissem Maße die Aufheizung des äußeren Festbettes. Dies lässt sich im Vergleich zum Referenzfall ohne PCM an der geringen Temperaturausbildung in der äußeren Sorptionskammer erkennen. Auf der anderen Seite treten in der Adsorbervariante mit PCM-22 die höchsten Temperaturmaxima auf. Dies liegt an dem Abtransport der generierten Adsorptionswärme aus dem oberen Festbettbereich in Richtung des unteren Lochbleches, an dem sich mit der Wanderung der MTZ ein Wärmestau ausbildet. Je länger die Beladungsphase dauert, desto stärker heizt sich das obere Festbett durch den vorwiegend konvektiven Wärmetransport im PCM auf. Dieser erfolgt von dem unteren heißen Bereich des inneren Festbettes in das kühlere obere Gebiet der Sorptionskammer. Entsprechend fällt in diesem Bereich die Relativbeladung geringer aus.

² Diese zirkulierende Konvektionsströmung ist in Abb. 7.22 innerhalb der PCM-Kammer anhand von Geschwindigkeitspfeilen in der Farbe Magenta illustriert. Je höher dabei die Größe dieser Pfeile ist, desto höher ist auch die dazugehörige Relativgeschwindigkeit.

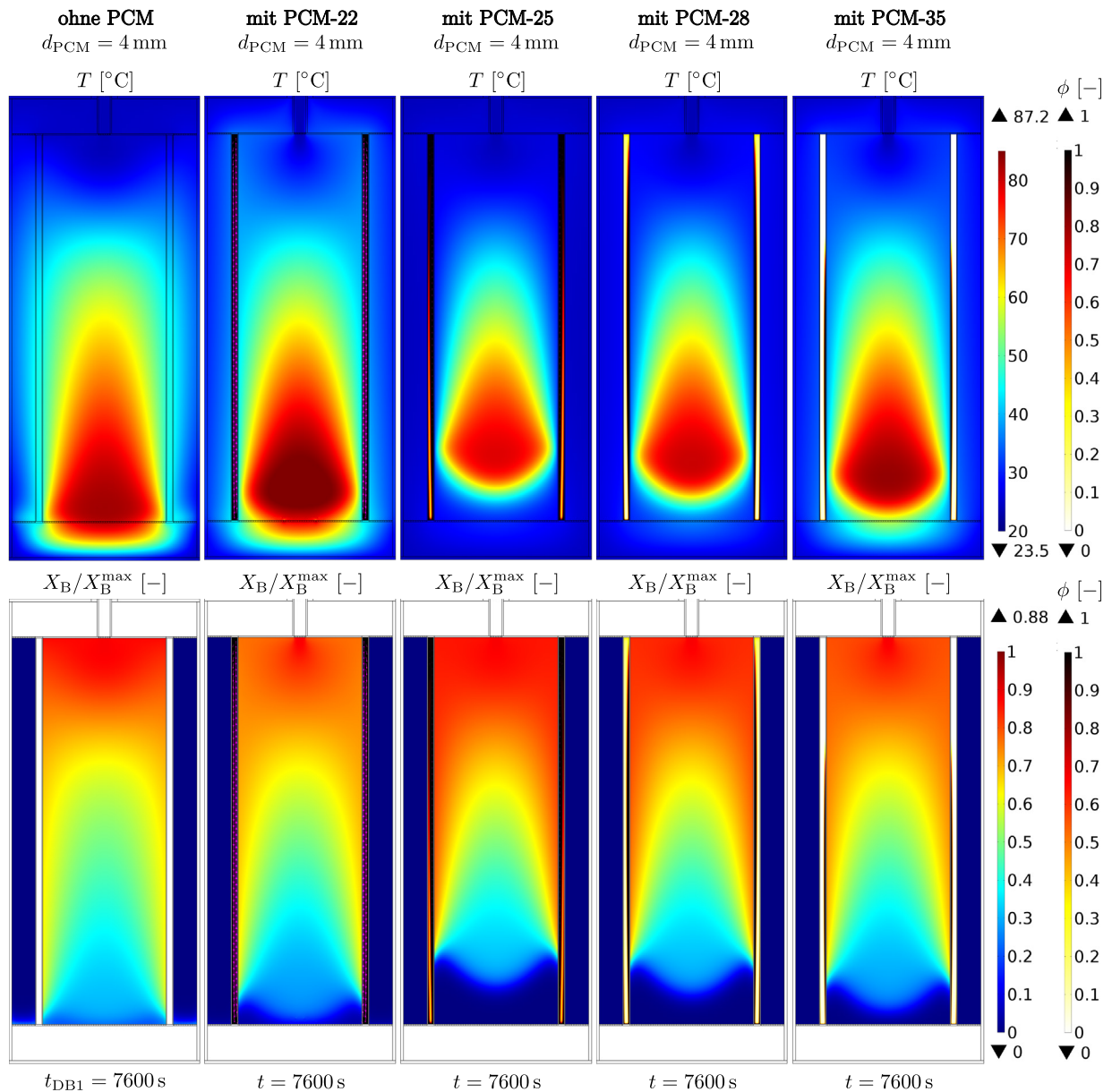


Abbildung 7.22: Vergleich des Adsorptionsverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Schmelzbereiche des PCM gegenüber dem Referenzfall ohne PCM bei deren Durchbruch in der inneren Sorptionskammer von $t_{\text{DBI}} = 7600$ s. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Die vergleichsweise langsame Beladungsfront im Fall mit PCM-25 lässt sich auf das frühe Aufschmelzverhalten dieses Latentwärmespeichers zurückführen. Hierbei ist der Phasenübergangsbereich mit 22–26 °C sehr breit und damit im Bereich der Anfangs-, Umgebungs- und Zulauftemperatur von 23,5 °C, sodass dieses PCM zu Beginn der Beladungsphase bereits als Mushy-Zone vorliegt. Auf Grund dessen zeigt diese Konfiguration gegenüber den restlichen Varianten den höchsten Anteil an geschmolzenem PCM. Gemäß der dadurch intensiveren Festbettkühlung ist hierbei das Adsorptionsverhalten am stärksten ausgeprägt und folglich die Beladungsfront am wenigsten fortgeschritten. Im Gegensatz dazu ist in der Variante mit PCM-35, angesichts des hohen Schmelzbereiches, die thermische Adsorberoptimierung erwartungsgemäß gering. Bedingt durch die im Vergleich zur

Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ geringe radiale Wärmeleitung in der Adsorbensschüttung und dem PCM, schmilzt Letzteres in den Varianten mit PCM-28 und PCM-35 nicht vollständig auf. Auf der anderen Seite steht damit noch ausreichend Latentwärmespeicher für die Kühlung der Beladungsfront in der äußeren Sorptionskammer zur Verfügung. Inwiefern sich dieser Zustand mit zunehmender Beladungsdauer als Vorteil erweist, lässt sich analog zu Abb. 7.22 mit Abb. 7.23 in Bezug auf den Durchbruch der äußeren Sorptionskammer des Referenzfalls ohne PCM zeigen.

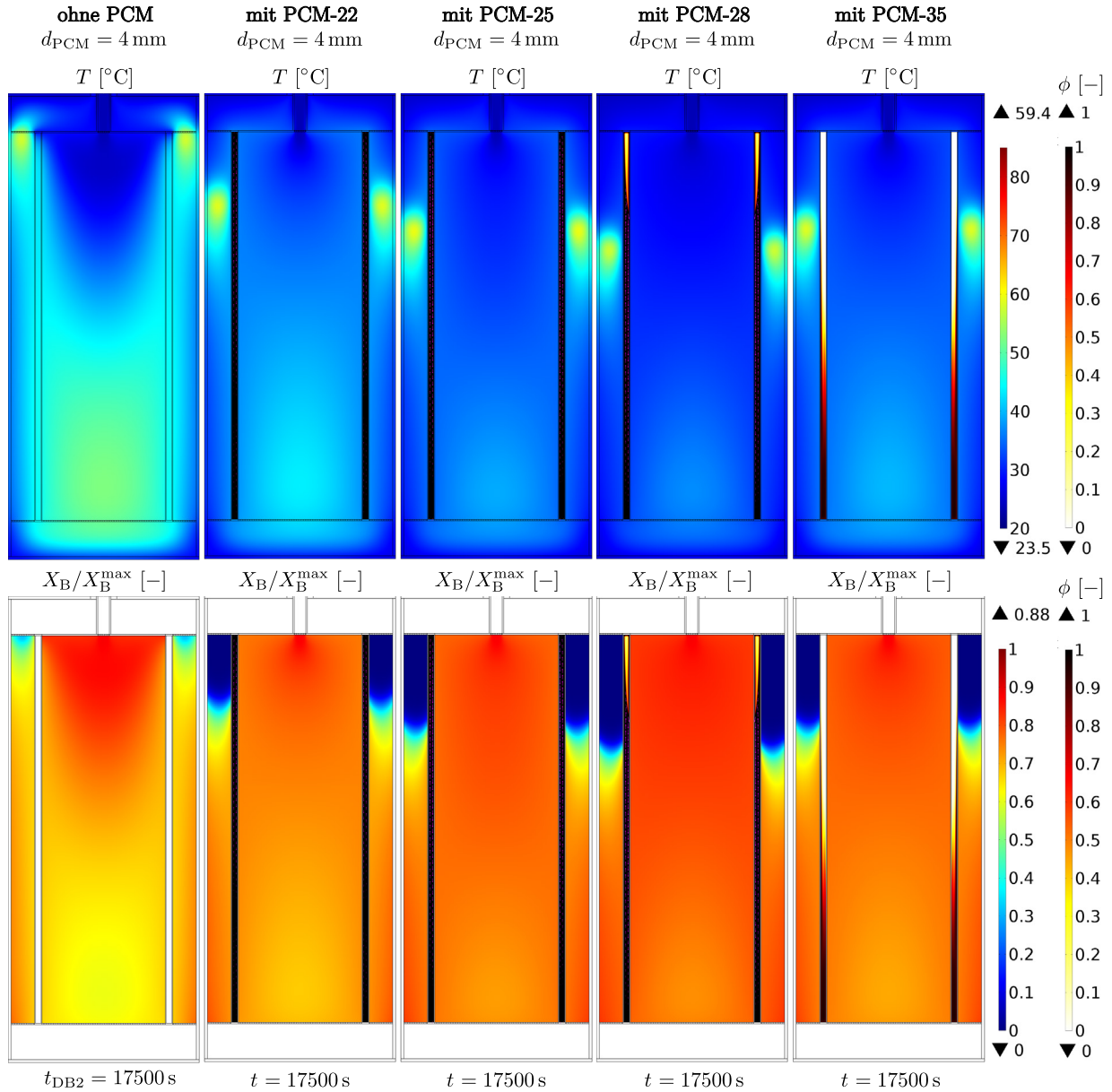


Abbildung 7.23: Vergleich des Adsorptionsverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Schmelzbereiche des PCM gegenüber dem Referenzfall ohne PCM bei deren Durchbruch in der äußeren Sorptionskammer von $t_{DB1} = 17500$ s. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Zum Zeitpunkt des Durchbruchs im äußeren Festbett lässt sich in der Variante mit PCM-28 der vergleichsweise effizienteste Adsorptionsprozess erkennen. Der Grund hierfür liegt im Aufschmelzver-

halten des PCM, worin die Schmelzfront nahezu parallel zur MTZ im äußeren Festbett stattfindet. Damit kann der wärmste Bereich, an dem gerade die Adsorption im Adsorbens stattfindet, intensiv gekühlt werden. Dem gegenüber ist der Latentwärmespeicher im Fall PCM-25 bereits aufgeschmolzen, sodass ähnlich der Variante mit PCM-22 vorwiegend nur noch die konvektive Strömung im PCM einen Kühleffekt bewirkt. In der Adsorbervariante mit PCM-35 wird im äußeren Festbett nicht genügend Wärme generiert um das PCM ausreichend aufzuschmelzen. Folglich kann mit dem hier zu hoch gewählten Phasenübergangsbereich das Potenzial zur thermischen Optimierung des Adsorptionsprozesses nur wenig genutzt werden. Dies bestätigt unter anderem eine Gegenüberstellung der Relativbeladung in den einzelnen Konfigurationen. Die höchste Relativbeladung lässt sich mit PCM-28 erzielen, wobei die Festbetten mit allen PCM-Varianten wesentlich stärker beladen werden als im Referenzfall ohne PCM. Selbst ohne latenten Phasenwechsel, wie in der Ausführung mit PCM-22, führt der Wärmetransportprozess durch die konvektive Bewegung der PCM-Schmelze gegenüber der numerischen Simulation ohne PCM zu einer deutlichen Verbesserung des Beladungsverhaltens.

Die Höhe des Optimierungspotenzials infolge einer Variation des Schmelzbereiches lässt sich abschließend mit einer Gegenüberstellung der Durchbruchcharakteristik wiedergeben. Dazu sind in Abb. 7.24 die entsprechenden Durchbruchkurven und die Adsorptionsmasse für die innere sowie äußere Sorptionskammer als Funktion der Beladungsdauer dargestellt.

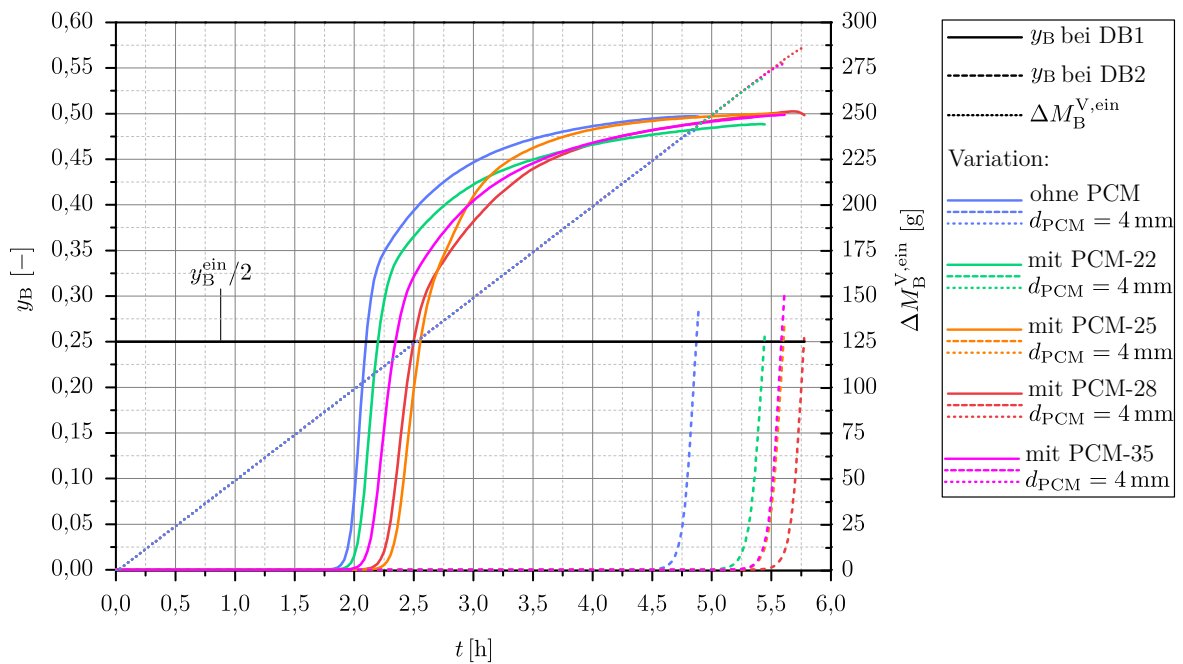


Abbildung 7.24: Vergleich des Durchbruchverhaltens während der VK auf frischem Adsorbens (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Schmelzbereiche des PCM gegenüber dem Referenzfall ohne PCM. Gezeigt sind die Durchbruchkurven y_B [-] der inneren (DB1) und äußeren (DB2) Sorptionskammer sowie die jeweils insgesamt im Adsorber aufgenommene (integrierte) n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,ein}$ [g] als Funktion der Zeit t [h].

Die geringste Adsorptionsmasse an n-Butan zeigt mit Abstand der Referenzfall ohne PCM mit $\Delta M_B^{V,ein} = 241,30$ g. Dem gegenüber steht die maximal aufgenommene n-Butan-Masse im Adsorber im Fall PCM-28 mit $\Delta M_B^{V,ein} = 286,18$ g. Dies entspricht einer Zunahme von 44,8 g bzw. 18,6 %.

Dazwischen liegen die restlichen Varianten, die dennoch wesentlich höher ausfallen als in der numerischen Simulation ohne PCM. Mit PCM-22 können 269,33 g im Adsorber aufgenommen werden, obwohl hierbei kein latenter Phasenwechsel im PCM erfolgt. Dies führt zu einer Effizienzsteigerung gegenüber dem Referenzfall von 11,62 %, die hauptsächlich durch die sensible Temperierung infolge der Konvektionsströmung im flüssigen PCM erzielt wird. In der Ausführung mit PCM-25 kann auf Grund des anfangs bereits teilweise aufgeschmolzenen PCM nicht das gesamte Optimierungspotenzial des Latentwärmespeichers genutzt werden. Dieser Effekt lässt sich bei Betrachtung der ersten Durchbruchskurve nach ca. 2,75 h erkennen. Ab diesem Zeitpunkt übersteigt der n-Butan-Massenanteil im Fall mit PCM-25 die Werte der restlichen PCM-Varianten, da an der Stelle der Phasenwechsel im PCM abgeschlossen ist und sich die Adsorptionsfähigkeit somit verringert. In der Ausführung mit PCM-35 kann infolge des hohen Phasenübergangsbereiches nur vergleichsweise wenig PCM zur Temperierung der Festbetten verwendet werden. Gleichzeitig erhöhen sich hierbei mit steigender Beladungsdauer durch die sich zunehmend aufwärmenden Festbetten die PCM-Aufschmelzung und entsprechend auch die thermische Optimierung. Dieses Verhalten führt letztendlich für die Varianten PCM-25 und PCM-35 zu nahezu identischen Durchbruchzeiten in der äußeren Sorptionskammer von ca. 5,75 h. Dabei werden mit PCM-25 277,67 g und mit PCM-35 277,32 g an n-Butan adsorbiert. Dies entspricht einer Erhöhung der AKZ von jeweils 15 %.

Aus Sicht der thermischen Optimierung des vorliegenden Adsorptionsprozesses stellt die Variante PCM-28 mit einem vergleichsweise mittleren Schmelzbereich die beste Wahl dar. Im nächsten Schritt gilt es zu überprüfen, inwieweit sich die Variation des Phasenwechselbereiches auf das Desorptionsverhalten im Adsorber auswirkt.

Auswirkung des PCM-Schmelzbereiches auf die Desorption

Die Erhöhung der Desorptionsfähigkeit im Festbett durch den latenten Phasenwechsel im PCM findet statt, solange der Erstarrungsprozess im Latentwärmespeicher abläuft. Idealerweise sollte demnach das PCM vor Beginn der Regenerationsphase vollständig in flüssiger Form vorliegen und am Ende des Desorptionsprozesses durchgehend erstarrt sein. Hierdurch kann das gesamte Potenzial des Latentwärmespeichers ausgenutzt werden. Eine entscheidende Stoffeigenschaft des PCM ist in diesem Zusammenhang der Phasenübergangsbereich. Angesichts dessen wird im Folgenden am Beispiel des RL als Regenerationszyklus des EU-1D-Szenarios (nach vorheriger Beladung in der VK) der Einfluss einer Variation des PCM-Schmelzbereiches auf das Desorptionsverhalten im Adsorber bewertet. In Abb. 7.25 sind hierzu die entsprechenden numerischen Simulationsergebnisse im Vergleich zum Referenzfall ohne PCM am Ende der Regenerationsphase bei $t = 3600$ s gezeigt.

Ein Vergleich der Temperaturprofile zwischen den einzelnen Varianten zeigt, dass die höchsten Temperaturgradienten im Fall PCM-28 eintreten. Hierbei führt die hohe Vorbeladung aus der vorherigen Beladungsphase (vgl. Abb. 7.23) zu einer endothermen Desorption. Infolgedessen fällt die Festbetttemperatur stellenweise auf unter 10 °C ab. Gleichzeitig bewirkt der Erstarrungsvorgang im PCM einen intensiven Wärmetransport an die zur PCM-Kammer angrenzenden Bereiche. Hierdurch wird wiederum der endotherme Desorptionsprozess in der Adsorbenschüttung begünstigt und die Festbetttemperatur fällt lokal stärker ab. Das beschriebene Verhalten tritt ebenfalls in den restlichen PCM-Varianten auf, jedoch nicht in dem Maße wie für das PCM-28. Im Fall des PCM-35 ist das Temperaturniveau am niedrigsten und der Latentwärmespeicher liegt bereits in vollständig erstarrter Form vor.

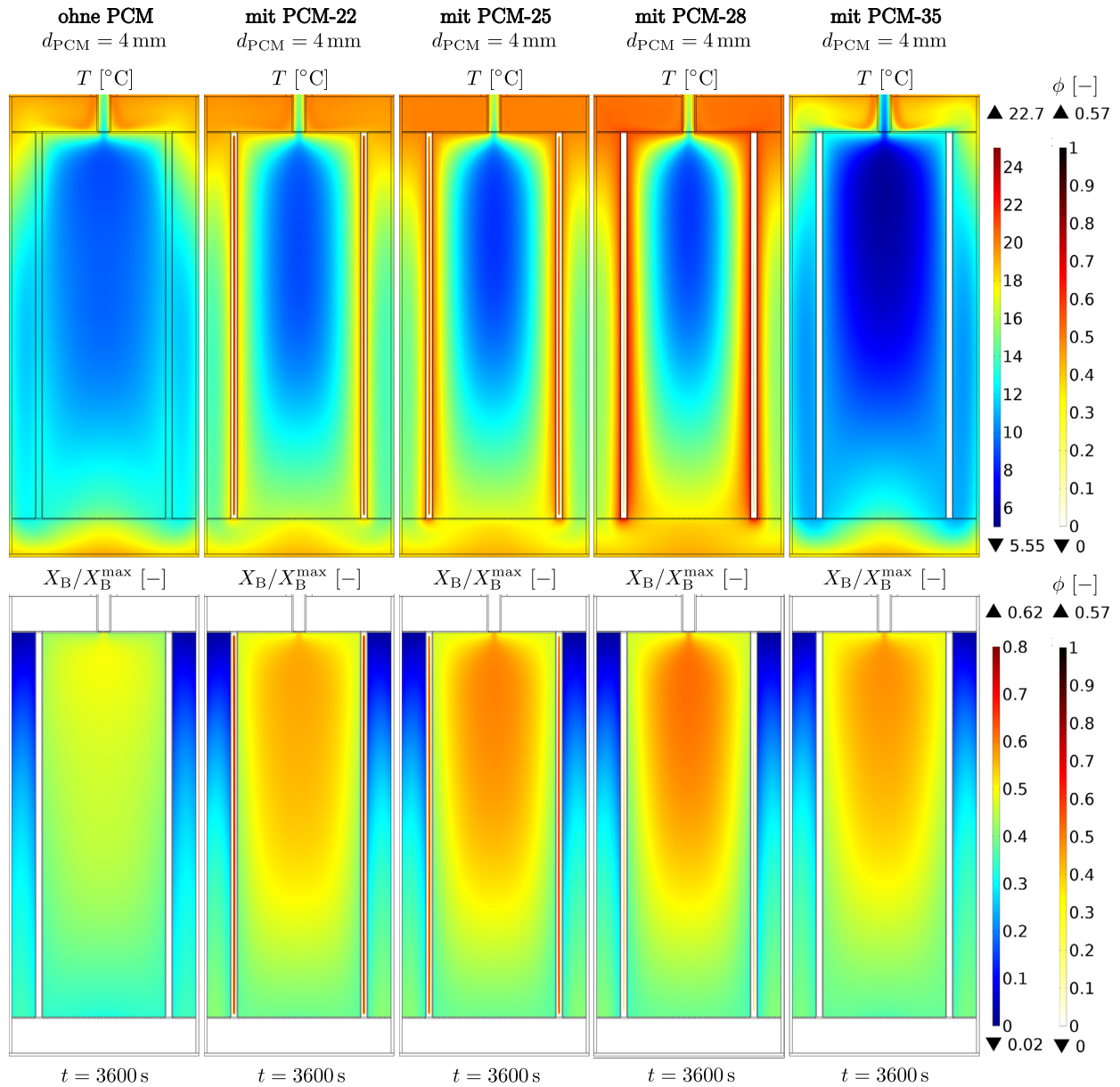


Abbildung 7.25: Vergleich des Desorptionsverhaltens im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Schmelzbereiche des PCM gegenüber dem Referenzfall ohne PCM nach einer Regenerationsdauer von $t_{DB1} = 1800$ s. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] als Funktion der Zeit t [s]. In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Beim Start des Regenerationsprozesses ist das PCM-35, bedingt durch den hohen Schmelzbereich von $34 - 36$ °C, nur wenig geschmolzen – vgl. Abb. 7.23. Da zudem die zu untersuchende Regenerationphase bei einer verhältnismäßig niedrigen Umgebung- und Zulufttemperatur von 20 °C stattfindet, erstarrt das restliche flüssige PCM sehr früh im Desorptionsprozess. Infolgedessen sinkt dabei die Festbetttemperatur weniger stark ab. Auf der anderen Seite lässt sich für die restlichen PCM-Varianten feststellen, dass mit abnehmendem Schmelzbereich des PCM ebenfalls das Temperaturniveau im Adsorber abnimmt. Die genannten Latentwärmespeicher liegen beim Regenerationsbeginn durchgehend flüssig vor. Infolge des anfangs hohen Temperaturniveaus im Adsorber tritt der Erstarrungsprozess in denjenigen PCM, die einen niedrigen Schmelzbereich aufweisen, erst

später ein als bei den Varianten mit hohem Erstarrungspunkt. Im Fall PCM-22 erfolgt dieser Phasenwechsel erst unterhalb von 23 °C, im Vergleich dazu im PCM-28 bereits bei einer Temperatur von weniger als 29 °C. Mit der Variante PCM-28 lässt sich für die vorliegende Regenerationsphase das gesamte Potenzial des Latentwärmespeichers für die Effizienzsteigerung der Desorptionsprozesse nutzen, da dieses PCM bis zum Ende der Regeneration – ausgehend von einer anfangs rein flüssigen Form – vollständig erstarrt. Auf der anderen Seite steht mit der Konfiguration PCM-25 und PCM-22 noch genügend flüssiges PCM für eine Temperierung der Festbetten bei längeren Regenerationsphasen zur Verfügung. Allein aus der Betrachtung der Relativbeladung erscheint der Referenzfall ohne PCM als die beste Variante. Die hierbei vergleichsweise geringste Adsorbensbeladung ist allerdings auf die niedrige Vorbeladung aus der vorangegangenen Beladungsphase der VK zurückzuführen, die in den thermisch optimierten Adsorberkonfigurationen infolge des effizienten Adsorptionsverhaltens wesentlich höher ausfällt. Um deshalb abschließend das optimale PCM für den untersuchten Desorptionsprozess auszuwählen und gleichzeitig die dazugehörige Effizienzsteigerung im Desorptionsverhalten bestätigen zu können, werden nachfolgend anhand von Abb. 7.26 der Austrittsmassenstrom $\dot{M}_B^{V,aus}$ und die dazugehörige Desorptionsmasse $\Delta M_B^{V,aus}$ an n-Butan über der gesamten Regenerationszeit ausgewertet.

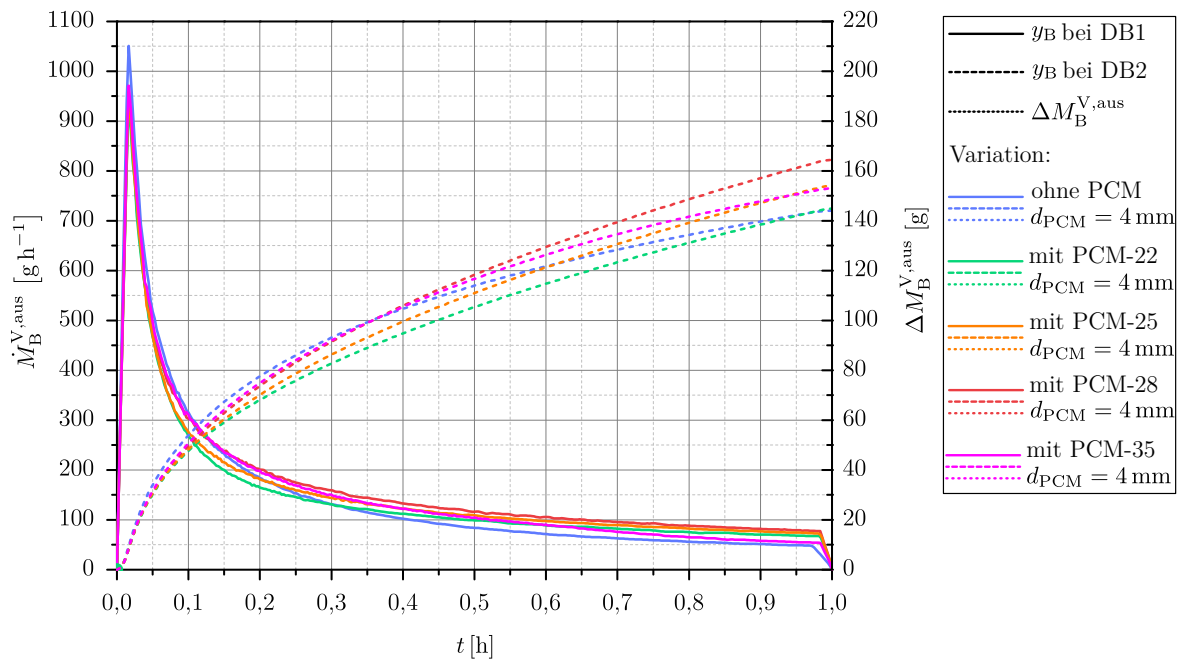


Abbildung 7.26: Vergleich der Regenerationsmengen im RL am Bsp. des EU-1D-Szenarios nach vorheriger VK (vgl. Tab. 5.4) für verschiedene Schmelzbereiche des PCM gegenüber dem Referenzfall ohne PCM. Gezeigt sind der Austrittsmassenstrom an n-Butan am Umgebungsanschluss des Adsorbers $\dot{M}_B^{V,aus}$ [g h⁻¹] sowie die dabei ausgetragene Masse an n-Butan $\Delta M_B^{V,aus}$ [g] als Funktion der Zeit t [h].

Der Vorteil einer thermischen Optimierung wird im Verlauf der desorbierten n-Butan-Masse deutlich. Zwar ist zunächst der abgeführte Massenstrom an n-Butan und entsprechend auch die Desorptionsmasse in der ersten Regenerationsphase für unter 0,15 h leicht höher als in den PCM-Varianten, dennoch sinkt die Desorptionsfähigkeit im Referenzfall ohne PCM mit zunehmender Regenerationsdauer ab. Für die Konfiguration mit PCM-22 fällt mit $\Delta M_B^{V,aus} = 144,82$ g die desorbierte Masse an n-Butan im Vergleich zu den restlichen numerischen Simulationen am niedrigsten aus.

Der Grund hierfür liegt in dem erst späten Start der PCM-Erstarrung infolge des dazugehörigen geringen Schmelzbereiches. Die hohen Starttemperaturen aus der vorangegangenen Beladungsphase im Referenzfall ohne PCM (vgl. Abb. 7.23) bewirken einen positiven Effekt auf das Desorptionsverhalten zu Beginn der Regeneration, wodurch anfangs die Desorptionsrate vergleichsweise am höchsten ausfällt. Mit fortlaufender Spülzeit erhöht sich der Effekt einer thermischen Optimierung des Desorptionsprozesses durch die Latentwärmespeicher. Beim Abschluss der Regenerationsphase werden hierdurch im Fall PCM-28 164,47 g n-Butan aus dem Adsorber ausgetragen. In der Berechnung ohne PCM sind es dagegen lediglich 144,07 g. Folglich wird eine Effizienzsteigerung in $\Delta M_B^{V,aus}$ von 14,17 % erreicht. Ferner kann für die Variante PCM-25 mit 154,04 g etwa 6,93 % mehr n-Butan desorbiert werden. Ähnliche Werte ergeben sich für den Fall PCM-35 mit $\Delta M_B^{V,aus} = 152,96$ g, das einer Erhöhung von 6,93 % entspricht.

Das Fazit der Bewertung einer Variation des PCM-Schmelzbereiches hinsichtlich der Effizienzsteigerung des Ad- und Desorptionsverhaltens im Adsorber ist, dass dieser mit dem Ziel einer maximalen Dauer des Phasenwechsels auszuwählen ist. Je länger der Phasenübergang stattfindet, desto intensiver ist die Temperierung der Adsorbensschüttung und damit die Verbesserung der Sorptionsprozesse. Der Einfluss der Phasenwechselbereiches des PCM wurde am Beispiel der Beladungs- und Regenerationsphasen der VK und dem RL des EU-1D-Szenarios, die typische Betriebsbedingungen in PKW-Adsorbern wiedergeben, bewertet. Aus dieser Sensitivitätsanalyse stellt sich das PCM-28 als Latentwärmespeicher mit höchstem Optimierungspotenzial heraus. Nicht nur bis zum Beladungsende, sondern auch bis zur Beendigung der Regenerationsphase findet mit dieser Auswahl ein durchgängiger und vollständiger Phasenübergang im PCM statt. Daraus resultiert für die untersuchten Zyklen eine Effizienzsteigerung im Sorptionsverhalten von ca. 14 – 19 %.

7.4 SHED-Tests mit thermisch optimiertem Adsorber

In den vorangegangenen Teilkapiteln wurden bereits die Wirkungsweisen der Entstehung von Kraftstoffdampf im Tank (vgl. Kap. 7.1), dessen Nachbehandlung im Adsorber (vgl. Kap. 7.2) sowie einer thermischen Adsorberoptimierung durch PCM (vgl. Kap. 7.3) analysiert. Kerninhalt des vorliegenden Teilkapitels ist die Bewertung des Einflusses der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM zur Effizienzsteigerung des Sorptionsverhaltens im Adsorber hinsichtlich anwendungsbezogener Betriebsbedingungen, die für die Auslegung und Typisierung von PKW-Adsorbern relevant sind. Hiermit wird die Kopplung der instationären Kraftstoffverdampfung im Tank mit dem transienten Sorptionsverhalten im Adsorber mit thermischer Adsorberoptimierung durch Latentwärmespeicher in verschiedenen SHED-Tests ausgewertet. Der Ablauf und die dazugehörigen Rahmenbedingungen für die Abbildung der SHED-Tests sind in Kap. 5.1.2 ausführlich beschrieben und daraus zu entnehmen. Der SHED-Test stellt dabei einen komplexen Anwendungsfall für das effektive Kraftstoffdampfmanagement dar, der sich aus unterschiedlichen Teilzyklen zusammensetzt. Die Prozesse der Produktion und Nachbehandlung von Kraftstoffdampf im TES sind in diesem Fall stark von dem anliegenden Temperaturprofil abhängig, das je nach Prüfzenario verschieden ausfällt. Infolgedessen empfiehlt es sich, im Vorfeld der Simulationsauswertung die definierten Temperaturverläufe der einzelnen SHED-Test, in denen die Umgebungs-, Tank- und Adsorberzulaufteperatur identisch sind (vgl. Kap. 5.2.2), vorzustellen. In Abb. 7.27 sind die entsprechenden Temperaturprofile für die verschiedenen Prüfzenarien gezeigt. Da die einzelnen Phasen je nach Testfall unterschiedlich ausfallen, ist dabei die Zykluszeit in parametrisierter Form dargestellt.

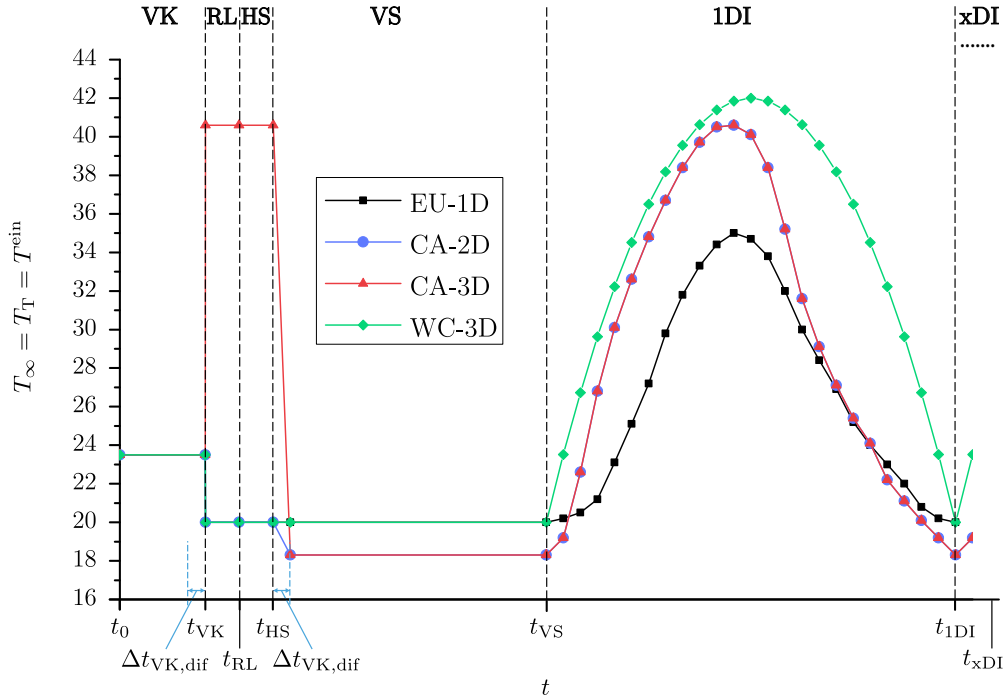


Abbildung 7.27: Verlauf der Umgebungstemperatur T_∞ [°C] als Funktion der Zeit t [s] im SHED-Test für verschiedene Prüfverfahren der EU/ECE-Gesetzgebung (EU-1D), den zwei- und dreitägigen CARB-Prüfungen (CA-2D, CA-3D) sowie dem dreitägigen Worst-Case-Szenario (WC-3D). Die Umgebungstemperatur entspricht dabei der Tank- und Zulaufumgebungstemperatur der jeweiligen Phase ($T_\infty = T_T = T^{\text{ein}}$). Hier bezeichnet $\Delta t_{VK,dif}$ [s] die Zeitdifferenz der VK zwischen der numerischen Simulation mit und ohne PCM – vgl. Tab. 5.4.

Um vergleichbare Ausgangsbedingungen für den SHED-Test zu schaffen, wird der Adsorber während der VK bis zum Durchbruch beladen. Anschließend erfolgt der Regenerationsvorgang des RL, in dem der Adsorber je nach Prüfverfahren unterschiedlich stark mit inertem Spülgas (hier Stickstoff) durchströmt wird. In der darauffolgenden Haltephase des Hot-Soak-Tests (HS) wird die Umgebung- und Tanktemperatur über eine Stunde konstant gehalten, bevor die undefinierte Abkühlphase des VS bis zur Äquilibrierung des TES auf die Starttemperatur der Diurnal-Phase (DI) stattfindet. Im Vehicle-Soak-Test (VS) findet während des Temperaturanstiegs im Tank eine Verdampfung an flüssigem Kraftstoff statt. Der daraus produzierte Kraftstoffdampf wird dabei über den Motor-/Tankanschluss unmittelbar in den Adsorber geleitet. In Abschnitten einer abfallenden Tank- bzw. Umgebungstemperatur erfolgt theoretisch eine teilweise Rückkondensation des im Tank enthaltenen Kraftstoffdampfes. Um dabei den fallenden Tankdruck im offenen TES auszugleichen, findet im Realfall ein Back-Purge-Prozess statt, worin über den Adsorber etwas Umgebungsluft angesaugt und dieser somit leicht regeneriert wird – vgl. Kap. 3.2.2. Dieses Phänomen ist nicht Bestandteil der zu untersuchenden Prüfverfahren, da es keinen entscheidenden Anteil am Kraftstoffdampfmanagement in PKW-Adsorbern besitzt und ohne Berücksichtigung dieser Zusatzregeneration gleichzeitig der kritischere Fall abgebildet werden kann. Die Prüfzyklen unterscheiden sich nicht nur in der Temperatur, sondern auch im Kraftstoffdampfdruck – vgl. Kap. 4.1. Beide Parameter sind vorwiegend für die Menge an generiertem Kraftstoff während der einzelnen Diurnals (xDI) verantwortlich. Für die Bewertung der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM wird in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls der Referenzfall ohne PCM ausgewertet. In diesem tritt der Gesamtdurchbruch im Adsorber während der VK um die Zeitdifferenz $\Delta t_{VK,dif}$ früher ein. In allen Prüfzyklen bleibt die VK identisch, sodass anhand der optimierten Adsorberkonfiguration mit PCM-28 bei einer middle-

ren Phasenwechseltemperatur von $\bar{T}_f = 28^\circ\text{C}$ und einer PCM-Spaltbreite von $d_{\text{PCM}} = 4\text{ mm}$ der Durchbruch im Fall mit thermischer Unterstützung mit $\Delta t_{\text{VK,dif}} = 0,89\text{ h}$ (3200 s) um ca. 18,2 % später eintritt – vgl. Kap. 7.3. Damit ein direkter Vergleich der entscheidenden Tankatmungsprüfung möglich ist, wird die genannte Zeitdifferenz im Referenzfall ohne PCM dem vergleichsweise unbedeutenden Testabschnitt der VS dazu addiert. Da die einzelnen SHED-Tests in Bezug auf den RL und die DI unterschiedlich ausfallen, kann ebenfalls der Einfluss einer thermischen Adsorberoptimierung durch PCM in Bezug auf das effektive Kraftstoffdampfmanagement verschieden sein. Dabei zeigen die gesetzlichen Prüfzyklen der EU/ECE- und der CARB-Gesetzgebung (EU-1D, CA-3D) aus Sicht der Zyklusdauer und des Temperaturniveaus die größten Unterschiede. Beide SHED-Tests bilden typische Betriebsbedingungen in PKW-Adsorbern ab. Auf Grund dessen konzentriert sich die nachfolgende Auswertung auf diese zwei Prüfzenarien.

7.4.1 Ein-Tage-SHED-Test der EU/ECE-Gesetzgebung

Für die Abbildung des EU-1D-SHED-Tests der EU/ECE-Gesetzgebung (vgl. Kap. 3.1) wird der Testkraftstoff EU-TK mit einem RVP von 56,02 kPa (vgl. Kap. 4.1.1) eingesetzt. Im dazugehörigen DI beträgt gemäß Kap. 7.1.1 die in den Adsorber aus dem Tank zugeführte n-Butan-Masse 17,18 g. Die maximale Änderung der Umgebungstemperatur ist dabei 15°C . Diese stellt sich nach elf Stunden ($t_{1\text{DI}} = t_{\text{VS}} + 11\text{ h}$) während des ersten Dirunal-Phase (1DI) ein – vgl. Abb. 7.27. Für die Bewertung der Effizienzsteigerung im Sorptionsverhalten des Adsorbers durch den Einsatz von PCM ist dazu in Abb. 7.28 die mittlere Adsorbortemperatur \bar{T}_{AD} mit der im Adsorber umgesetzten n-Butan-Masse $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V,ein/aus}}$ über der Simulationszeit des EU-1D-SHED-Tests gezeigt.

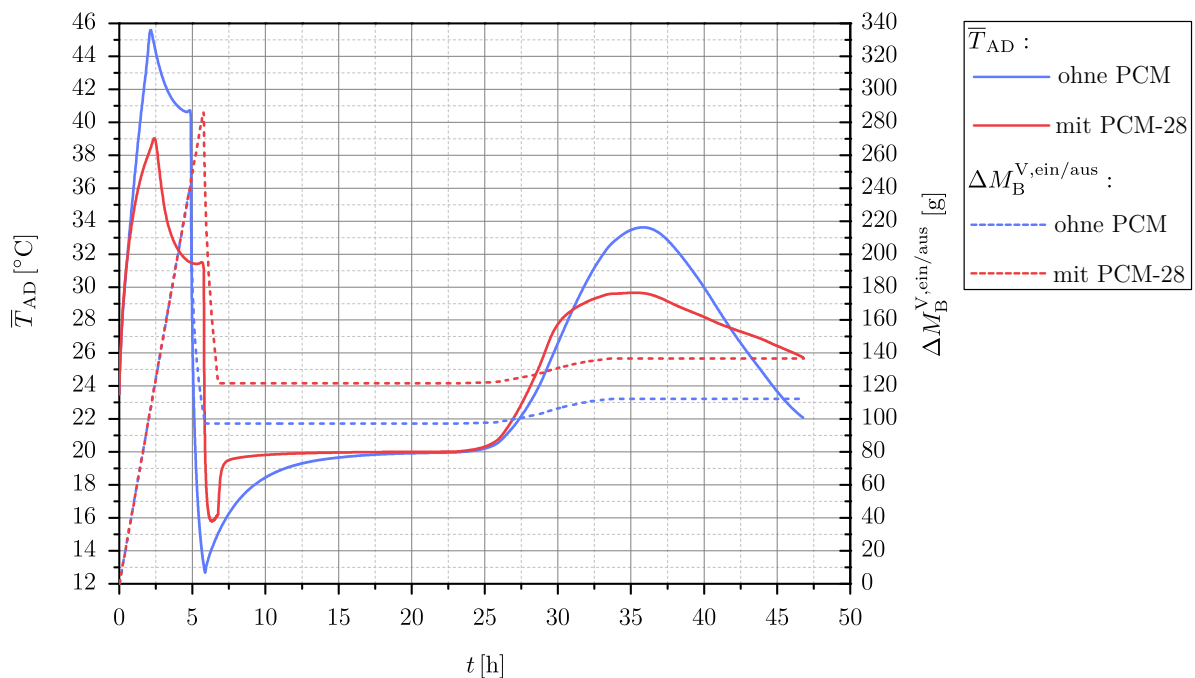


Abbildung 7.28: Vergleich der mittleren Temperatur \bar{T}_{AD} [$^\circ\text{C}$] und der jeweils insgesamt im Adsorber umgesetzten (integrierten) n-Butan-Masse $\Delta M_{\text{B}}^{\text{V,ein/aus}}$ [g] im EU-1D-SHED-Test für den Fall ohne und mit PCM-28 als Funktion der Zeit t [h].

Bis zum Gesamtdurchbruch in der VK bei $t_{DB2} = t_{VK} = 5,78$ h werden im Fall mit PCM 286,18 g n-Butan im Adsorber aufgenommen. Im Vergleich dazu findet im Referenzfall ohne PCM der Gesamtdurchbruch bereits bei $t_{DB2} = t_{VK} = 4,89$ h statt und es werden dabei 241,30 g n-Butan adsorbiert. Mit PCM kann demnach eine Effizienzsteigerung des Beladungsprozesses von 18,60 % erzielt werden. Der gewünschte Effekt einer Abkühlung des Festbettes während des Adsorptionsprozesses lässt sich am Verlauf von \bar{T}_{AD} verdeutlichen. Dieser ist im Referenzfall ohne PCM bis zu $8,8^\circ\text{C}$ höher. Die Maximaltemperatur sinkt durch den Phasenwechsel im Latentwärmespeicher gegenüber dem nicht temperierten Adsorber um $6,58^\circ\text{C}$ auf ca. 39°C . Im RL lassen sich durch den Einsatz des PCM 164,47 g n-Butan desorbieren, wohingegen es ohne thermische Unterstützung nur 144,06 g sind. Dies entspricht einer Steigerung des Desorptionsverhaltens um 20,42 g bzw. 14,17 %. Auch im RL wird diese Effizienzsteigerung durch das mittlere Temperaturprofil des Adsorbers sichtbar. Das Temperaturniveau ist in der numerischen Simulation der thermisch optimierten Adsorbervariante insgesamt höher. Die Erstarrung des PCM führt zu der gewünschten Festbettaufheizung, sodass der maximale Temperaturabfall hierbei lediglich $15,7^\circ\text{C}$ beträgt. Im Vergleich dazu kühlt der Adsorber ohne PCM um bis zu $27,65^\circ\text{C}$ ab.

Da der endotherme Desorptionsvorgang nach der voreingestellten Regenerationsdauer von einer Stunde (bei $t_{RL} = t_{VK} + 1$ h) noch nicht abgeschlossen ist, fällt die Temperatur im RL kontinuierlich ab. Der Wiederanstieg der Temperatur kennzeichnet den Beginn des HS, in dem für eine Stunde (bei $t_{HS} = t_{RL} + 1$ h) eine konstante Temperatur von 20°C vorliegt. Während der Halte- und Standphase des HS bzw. VS wird der Adsorber infolge der konstanten Umgebungs- und Tanktemperatur (vgl. Abb. 7.27) nicht beladen. Nach Abschluss des VS startet zum Zeitpunkt $t_{VS} = 23,67$ h die Beladungsphase des DI. Für den Vergleich der numerischen Simulationen mit und ohne PCM empfiehlt es sich, an der Stelle den DI in drei charakteristische Phasen zu unterteilen. In einer ersten Aufheizphase steigt in beiden Varianten \bar{T}_{AD} anfangs gleichzeitig an, bevor in der Berechnung mit PCM der Temperaturgradient zunimmt. Anschließend beginnt \bar{T}_{AD} abzuflachen und erreicht einen Maximalwert von $29,7^\circ\text{C}$. Im Gegensatz dazu steigt die mittlere Adsorbortemperatur im Referenzfall ohne PCM um ca. 4°C auf bis zu $33,6^\circ\text{C}$ an. Nach elf Stunden (bei $t = 34,67$ h) beginnt die Abkühlphase des DI und \bar{T}_{AD} flacht kurz danach ab. In dieser dritten Phase ist die Adsorberabkühlung der Variante mit PCM langsamer als ohne und es wird mit $25,7^\circ\text{C}$ eine um 3°C höhere Endtemperatur erzielt.

Im ersten Abschnitt des DI ist das PCM noch nicht aufgeschmolzen, sodass die Temperaturerhöhung im Adsorber auf den Wärmeabtransport durch die dünnen Aluminiumwände des makroverkapselten PCM zurückzuführen ist. Hierbei wird die freigesetzte Adsorptionswärme teilweise aus der Beladungsfront durch die Makroverkapselung in die kühleren Bereiche der Festbetten abtransportiert. Dadurch wird die Adsorptionsfähigkeit begünstigt. In der zweiten Phase des DI beginnt nach einer Aufheizung von ca. 6 h (bei $t = 30$ h) bei Überschreitung des unteren Schmelzpunktes von 27°C die latente Aufschmelzung des PCM. Dieser Phasenwechsel führt folglich zu einer Abkühlung des Adsorbers und demnach zu einem signifikanten Abflachen des mittleren Adsorbortemperaturprofils. Im letzten Abschnitt des DI startet mit Unterschreitung des oberen PCM-Schmelzpunktes von 29°C nach etwa 14 Stunden (bei $t_{1DI} = 37,5$ h) der Erstarrungsprozess. Dabei wird latente Wärme aus dem PCM in die umliegenden Festbetten abgeführt, wodurch \bar{T}_{AD} gegenüber der reinen Abkühlung des Referenzfalls ohne PCM langsamer abfällt. Das komplexe Zusammenspiel aus dem dynamischen Sorptionsverhalten in der Adsorbentenschüttung und dem latenten Phasenwechsel im PCM wird in den nachfolgenden Abschnitten zunächst für den ersten Teil des SHED-Tests vom Beginn der VK bis zum Ende des VS diskutiert. Anschließend erfolgt die Auswertung des DI.

Prüfzyklen vor der Diurnal-Phase des EU-1D-SHED-Tests

Im Folgenden werden die Testabschnitte bis zum Beginn des DI als Teil des EU-1D-SHED-Tests ausgewertet. In Abb. 7.29 sind die dazugehörigen zweidimensionalen Profile der Temperatur und Relativbeladung für charakteristische Zeitpunkte dargestellt. Dazu zählen der Zeitpunkt am Ende der VK (t_{VK}), während der Hälfte und am Ende des RL ($t_{RL}/2$, t_{RL}) sowie am Ende des HS (t_{HS}) und beim Abschluss des VS (t_{VS}).

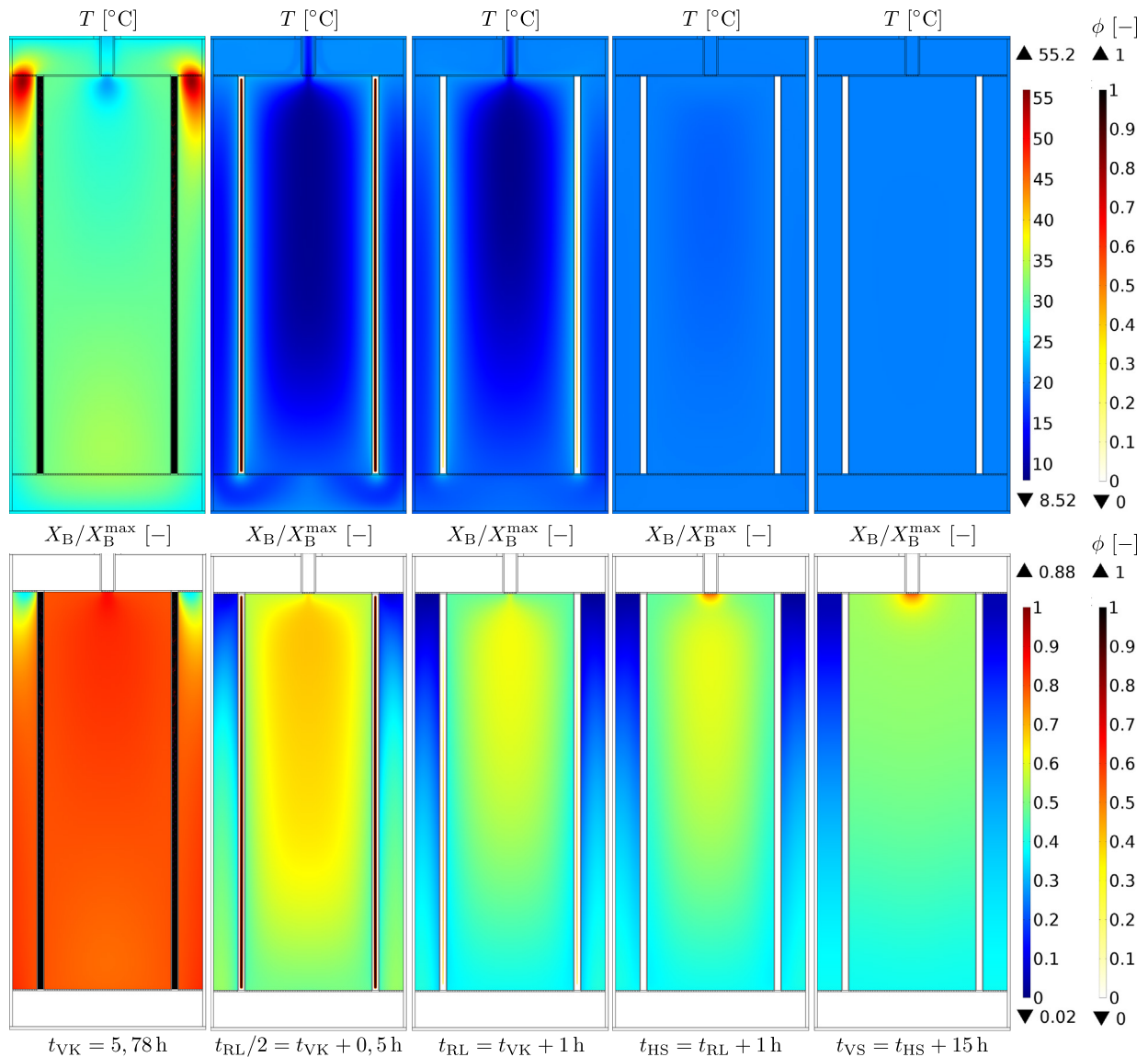


Abbildung 7.29: Sorptionsverhalten in Testabschnitten bis zur Diurnal-Phase des EU-1D-SHED-Tests (vgl. Tab. 5.4) im Fall mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [$^{\circ}\text{C}$] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] am Ende der VK (t_{VK} [h]), während der Hälfte und am Ende des RL ($t_{RL}/2$, t_{RL}) und jeweils am Ende des HS (t_{HS}) sowie VS (t_{VS}). In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Der Phasenwechsel im Latentwärmespeicher bewirkt eine Verbesserung des Adsorptionsverhaltens im Adsorber, wodurch sich ein hohes und homogenes Beladungsprofil in den einzelnen Festbetten ausbildet. Gleichzeitig schmilzt das PCM bis zum Gesamtdurchbruch des Adsorbers vollständig

auf – vgl. Kap. 7.3.1. Innerhalb des RL erstarrt dieses wiederum nach dem Unterschreiten des oberen PCM-Schmelzpunktes von 29°C . Mit zunehmender Regenerationsdauer setzt sich der Erstarrungsprozess weiter fort, bis am Ende des RL das PCM nahezu komplett fest ist. Die freigesetzte Latentwärme wird in die umliegenden Festbetten transportiert und erhöht dort die lokale Desorptionsfähigkeit – vgl. Kap. 7.3.2. Im Kern der inneren Adsorbensschüttung ist die Regeneration gegenüber den restlichen Festbettbereichen weniger intensiv und die dazugehörigen Temperaturen sind hierbei am geringsten. Dies lässt sich mit dem Wärmetransport aus der PCM-Kammer in das innere Festbett erklären. Die abgegebene Erstarrungswärme wird zunächst in der Adsorbensschüttung, die unmittelbar um die PCM-Kammer liegt, zur Unterstützung der endothermen Desorption verwendet. Erst mit einer Abnahme der Desorptionsrate in diesen Randbereichen erreicht die latente Wärme des PCM den Kernbereich des inneren Festbettes. Nach Beendigung des RL findet im Adsorber keine konvektive Strömung mehr statt.

Während der Aufheizung im HS erwärmt sich der gesamte Adsorberinhalt in Richtung der konstanten Umgebungstemperatur von 20°C . Der Latentwärmespeicher befindet sich hierbei weiter unter seinem unteren Schmelzpunkt von 27°C und bleibt demzufolge durchgehend fest. Eine Gegenüberstellung des Beladungsprofils nach Abschluss des RL und HS zeigt, dass in Nähe des Motor-/Tankanschlusses in der inneren Adsorbensschüttung die Relativbeladung leicht zunimmt. Dieses Phänomen lässt sich mit dem langsamen Diffusionsprozess innerhalb der Partikelschüttung erklären. In diesem Fall spielen die im Adsorbermodell berücksichtigte Partikeldiffusion sowie die Diffusionsmechanismen in der Bulk-Fluid-Phase (vgl. Kap. 3.4.3) eine entscheidende Rolle. Da der Adsorber in Verbindung mit dem Kraftstofftank steht, in dessen Gasphase ein n-Butan-Stickstoff-Gemisch vorliegt, ist ebenfalls das Zulaufrohr am Motor-/Tankanschluss des Adsorbers mit diesem Dampfgemisch beaufschlagt. Während des HS findet demnach, bedingt durch die Triebkraft eines Konzentrationsausgleiches, eine langsame Diffusion des n-Butans aus den einzelnen Fluidphasen an die Partikeloberfläche des Adsorbens statt. Dabei adsorbiert das Adsorptiv bevorzugt an kälteren Stellen, die sich nach dem RL im oberen Bereich des inneren Festbettes befinden. Infolgedessen erhöht sich in diesem Gebiet die Relativbeladung. Je mehr Zeit zur Verfügung steht, desto ausgeprägter ist dieser Diffusionsvorgang in der Adsorbensschüttung. Dies beweist unter anderem die Gegenüberstellung der Relativbeladung beim Abschluss der strömungsfreien Testphasen des HS und VS. Im Vergleich zum Ende des HS ist trotz gleich bleibender Temperatur das Beladungsprofil im VS nach einer langen Äquilibrierungsphase von 15 h sichtbar homogener. Bei noch längeren Standzeiten und hohen Vorbeladungen des Adsorbers kann es durch den beschriebenen Diffusionsprozess des Adsorptivs im kritischen Fall zu einem Durchbruch am Ende der äußeren Sorptionskammer kommen. Dieses Phänomen wird als Bleeding bezeichnet – siehe dazu Kap. 3.2.3.

Diurnal-Phase des EU-1D-SHED-Tests

Direkt nach dem VS wird im DI, bedingt durch die Aufheizung des gesamten TES, Kraftstoffdampf aus dem Tank über den Motor/-Tankstutzen in den Adsorber zugeführt. Anhand des Temperatur- und Beladungsprofils im Adsorber lassen sich das Sorptionsverhalten in den Festbetten sowie die dazugehörige Adsorbentemperatur bewerten. In Abb. 7.30 sind die zweidimensionalen Verläufe der genannten Parameter für fünf charakteristische Zeitpunkte des eintägigen DI im EU-1D-SHED-Test dargestellt. Dabei markiert der Zeitpunkt bei $t_{\text{DI}} = t_{\text{VS}} + 11 \text{ h}$ den Betriebspunkt mit höchster Umgebungstemperatur – siehe dazu auch Abb. 7.27.

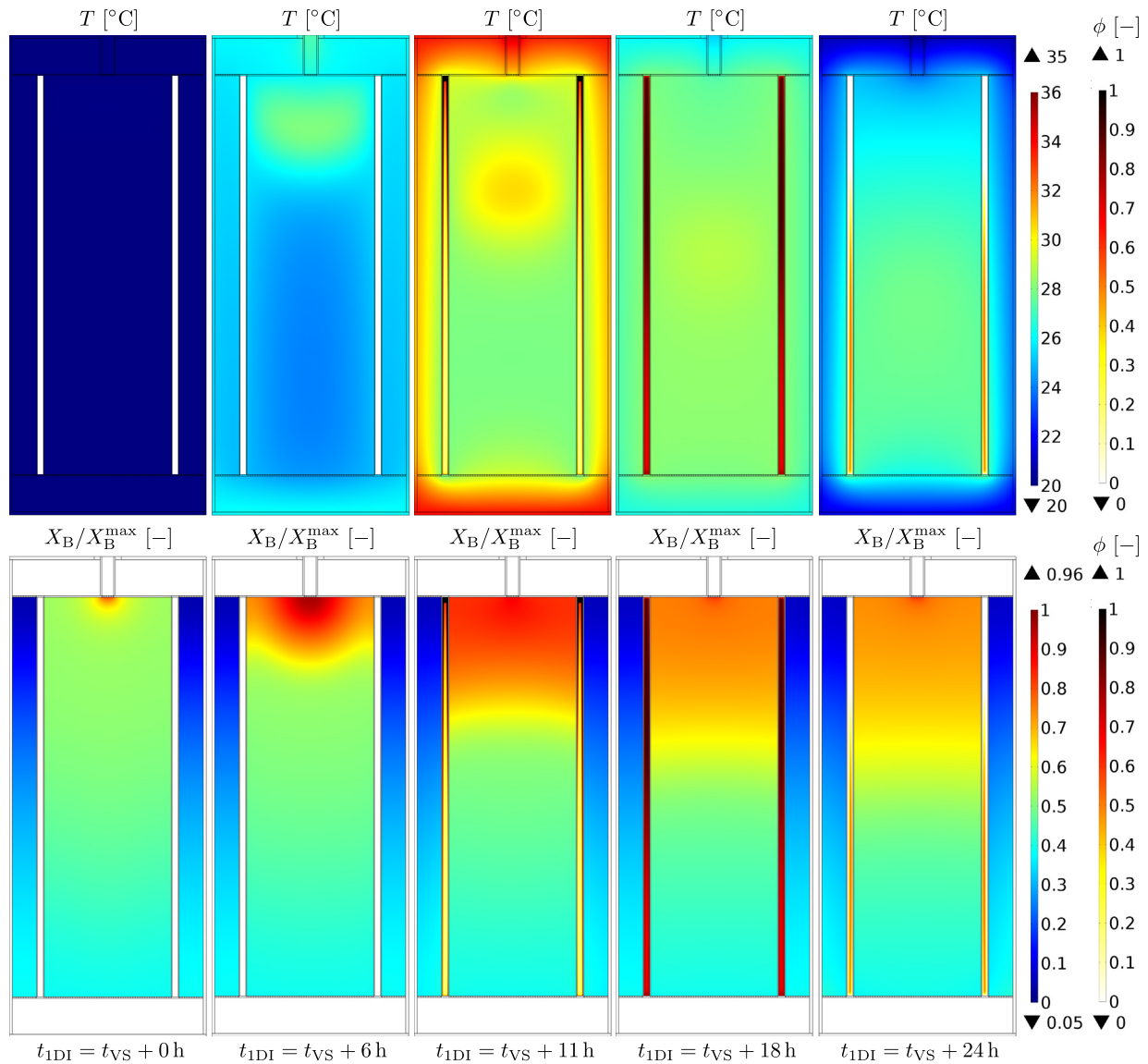


Abbildung 7.30: Sorptionsverhalten im DI des EU-1D-SHED-Tests (vgl. Tab. 5.4) im Fall mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] für verschiedene Zeitpunkt des DI (t_{1DI} [h]). In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Der Anfang des DI ($t_{1DI} = t_{VS} + 0h$) entspricht dem Abschluss des VS. Hierbei liegt das PCM vollständig erstarrt vor, womit in diesem Zustand das gesamte Optimierungspotenzial des PCM zur Verfügung steht. Zunächst ist die Temperatur im gesamten Adsorber einheitlich bei 20 °C. Mit Beginn der Aufheizphase erwärmt sich der gesamte Adsorber durch die ansteigende Umgebungstemperatur. Nach sechs Stunden ($t_{1DI} = t_{VS} + 11h$) liegen die Temperaturen im Adsorber größtenteils bei mehr als 25 °C. Die Adsorbortemperatur steigt dabei nicht nur infolge des Wärmeeintrags aus der Umgebung (durch natürliche Konvektion an der Adsorberoberfläche) an, sondern auch durch die freigesetzte Sorptionsenthalpie während der Beladung. Während der Aufheizphase wird über den Motor-/Tankanschluss des Adsorbers das aus dem Tank ausströmende Kraftstoffdampf-gemisch bestehend aus n-Butan und Stickstoff in die innere Sorptionskammer zugeführt. Anhand des Temperatur-Hot-Spots im inneren Festbett sowie dem dazugehörigen Verlauf der Relativbeladung lässt sich die Wanderung der MTZ erkennen. Je höher die Tank- bzw. Umgebungstemperatur ansteigt, desto höher fällt die zugeführte Adsorptivmenge aus dem Tank aus. Infolgedessen erhöht

sich der n-Butan-Massenstrom bis zum Erreichen des Betriebspunktes bei $t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$, indem das maximale Temperaturniveau vorliegt. Zwischen dem Zeitraum von ca. 6 – 18 h befindet sich die Umgebungstemperatur im vorliegenden DI über dem unteren Schmelzpunkt des PCM von 27°C . Auf Grund dessen beginnt in dieser Phase die Aufschmelzung des Latentwärmespeichers und somit gleichzeitig die thermische Optimierung des Adsorptionsprozesses in der Adsorbensschüttung. Zuvor weist das PCM eine durchgehend feste Form auf. Bis zu diesem Zustand sind die Adsorbertemperaturen niedrig und damit auch die Zufuhr an Kraftstoffdampf aus dem Tank – vgl. Kap. 7.1.1. Deshalb ist das ausgewählte PCM-28 mit einem Phasenübergangsbereich von $27 - 29^\circ\text{C}$ bewusst auf die kritische Phase bei erhöhten Temperaturen ab $t_{1DI} = t_{VS} + 6 \text{ h}$ ausgelegt.

Zum Zeitpunkt des höchsten Temperaturniveaus im Adsorber (bei $t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$) befindet sich der Phasenanteil im PCM zwischen einem Wert von 0,35 – 1. Demnach ist das PCM hierbei nur teilweise aufgeschmolzen. Der größte Anteil des PCM liegt im Zweiphasengebiet der Mushy-Zone. In diesem Fall ist der Phasenübergang noch nicht abgeschlossen und folglich das Optimierungspotenzial nicht vollständig ausgenutzt. Obwohl die Fluidkammern sowie die Adsorberoberfläche durch die heiße Umgebung bereits sehr stark aufgeheizt sind und zusätzlich infolge des exothermen Adsorptionsprozesses im Adsorber Wärme frei wird, heizt sich dadurch das innere Festbett verhältnismäßig wenig auf. Dieses Verhalten ist eindeutig auf die Aufschmelzung des PCM zurückzuführen, die eine gewünschte Steigerung des Adsorptionspotenzials in der Adsorbensschüttung zur Folge hat. Hierdurch wird in der PCM-Kammer die Wärme für den Phasenübergang im PCM aus den umliegenden Festbetten in hohem Maße entzogen. Gleichzeitig nimmt die Beladung während der Aufheizphase kontinuierlich zu. Beim Erreichen der Abkühlphase des DI nach elf Stunden (bei $t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$) findet zwar keine weitere Kraftstoffdampfzufuhr in den Adsorber mehr statt, dennoch ändert sich das Beladungsprofil noch ein wenig entlang der inneren Sorptionskammer. Dieses Phänomen ist primär auf die bereits in Abschnitt 7.4.1 erläuterten Diffusionsmechanismen innerhalb der Adsorbensschüttung zurückzuführen. Ein sekundärer Effekt liegt darin, dass mit abnehmender Temperatur im DI und damit einer Begünstigung des Adsorptionsverhaltens das noch in der Bulk-Fluidphase enthaltene n-Butan an der Adsorbensoberfläche adsorbiert.

Sofern im weiteren Verlauf der Abkühlphase ab ca. $t_{1DI} = t_{VS} + 18 \text{ h}$ der obere Erstarrungspunkt im PCM von 29°C unterschritten wird, beginnt das PCM zu erstarren. Dadurch wird zusätzliche Wärme in die Sorptionskammern transportiert. Infolgedessen kommt es lokal zu einer leichten Desorption an n-Butan. Dieser Prozess wird allerdings durch den bereits erwähnten Sekundäreffekt der Restadsorption aus der Bulk-Fluidphase weitestgehend neutralisiert. Bestätigen lässt sich dies anhand eines Vergleichs der Relativbeladungen für die Zeitpunkte $t_{1DI} = t_{VS} + 18 \text{ h}$ und $t_{1DI} = t_{VS} + 24 \text{ h}$. Hierbei bleibt das Beladungsprofil nahezu konstant. Im Realfall bewirkt dieser thermisch unterstützte Back-Purge-Prozess eine höhere Desorptionsrate in der Abkühlphase des DI und damit eine verbesserte Rückregeneration. Da dieser Back-Purge-Prozess nicht Teil des hier vorliegenden Adsorbermodells ist, lässt sich dieser Effekt mit Hilfe des Beladungsprofils nicht identifizieren. Dennoch kann zusammengefasst werden, dass der Einsatz von PCM im DI nicht nur die Adsorptionsfähigkeit, sondern auch die darin enthaltene Rückregeneration verbessert.

Die Wirkungsweise der thermischen Adsorberoptimierung durch einen Latentwärmespeicher lässt sich durch einen Vergleich der Temperatur- und Beladungsprofile im Betriebspunkt des minimalen und maximalen Temperaturniveaus im DI für den Fall mit und ohne PCM bestätigen. Dazu sind in Abb. 7.31 für die genannten Zeitpunkte die entsprechenden numerischen Simulationsergebnisse gegenübergestellt.

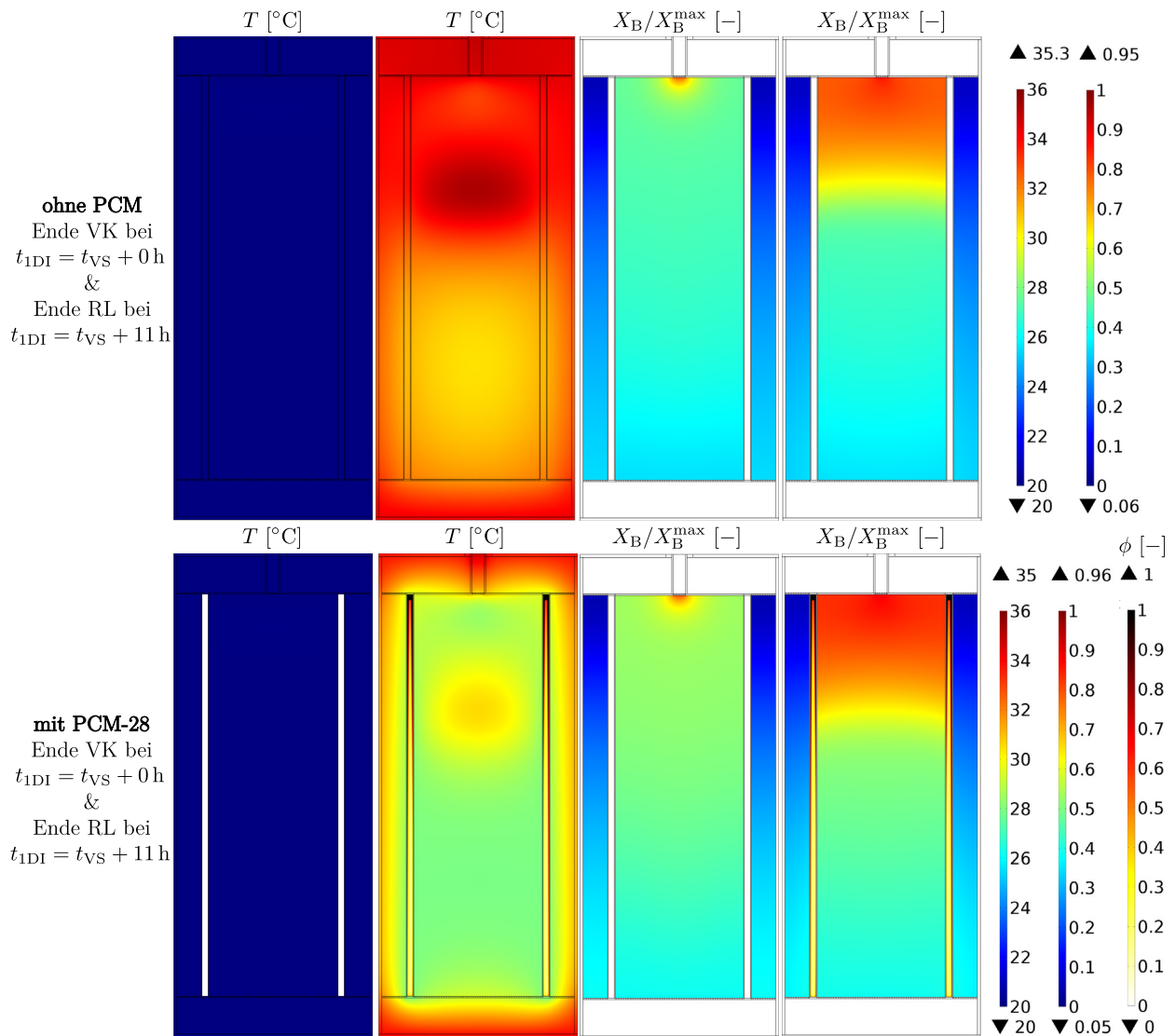


Abbildung 7.31: Vergleich des Sorptionsverhaltens im DI des EU-1D-Szenarios (vgl. Tab. 5.4) ohne und mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur $T [^{\circ}\text{C}]$ und der relativen n-Butan-Beladung $X_B/X_B^{\max} [-]$ zu Beginn und am Hochpunkt des DI ($t_{1DI} [\text{h}]$). In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Die Festbettabkühlung durch den Latentwärmespeicher ist bereits auf den ersten Blick sichtbar. Das Temperaturniveau ist zum Zeitpunkt maximaler Außentemperatur bei $t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$ wesentlich geringer als im Referenzfall ohne PCM. Mit dem gewählten PCM liegt die Festbetttemperatur im Schnitt zwischen $28 - 31^{\circ}\text{C}$. Im Vergleich dazu sind die Sorptionskammern in der Variante ohne PCM mit $31 - 35^{\circ}\text{C}$ im Schnitt um 4°C höher. Dies bestätigt ebenfalls der zuvor in Abb. 7.28 gezeigte Verlauf der mittleren Adsorbenttemperatur. Besonders die Beladungsfront im inneren Festbett wird signifikant abgekühlt. In diesem Bereich ist das angrenzende PCM verstärkt aufgeschmolzen. Durch die dabei begünstigte Adsorptionsfähigkeit fällt die dazugehörige Relativbeladung gegenüber dem Referenzfall ohne PCM höher aus. Trotz einer höheren Vorbeladung aus den Sorptionszyklen des SHED-Tests vor dem DI im Fall mit PCM zeigt sich in beiden Varianten eine vergleichbare örtliche Position der Beladungsfront. Dies ist ein Beleg für die Effizienzsteigerung im Sorptionsprozess durch den Einsatz von PCM.

7.4.2 Drei-Tage-SHED-Test der CARB-Gesetzgebung

Der CA-3D-SHED-Test richtet sich nach der CARB-Gesetzgebung (vgl. Kap. 3.1) und weist gegenüber dem EU-1D-SHED-Test eine dreitägige Diurnal-Phase mit einem höheren Temperaturniveau auf. Als Prüfkraftstoff wird der CA-TK mit einem vergleichsweise niedrigen RVP von 44,85 kPa (vgl. Kap. 4.1.1) eingesetzt. Pro DI werden gemäß der Analyse der Kraftstoffdampfgeneration im Tank aus Kap. 7.1.1 jeweils 19,14 g n-Butan in den Adsorber zugeführt. Der maximale Temperaturanstieg im Diurnal beträgt 22,3 °C und tritt nach jeweils elf Stunden eines DI ein – vgl. Abb. 7.27. Details zum Ablauf der Prüfzenarien sind an der Stelle aus Kap. 5.1.2 zu entnehmen. Nachstehend erfolgt mit Hilfe von Abb. 7.32 für die Bewertung der thermischen Adsorberoptimierung durch PCM im CA-3D-SHED-Test – analog zu Abschnitt 7.4.1 – eine Analyse der mittleren Adsorbertemperatur \bar{T}_{AD} und der im Adsorber umgesetzten n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,ein/aus}$ über die Zykluszeit.

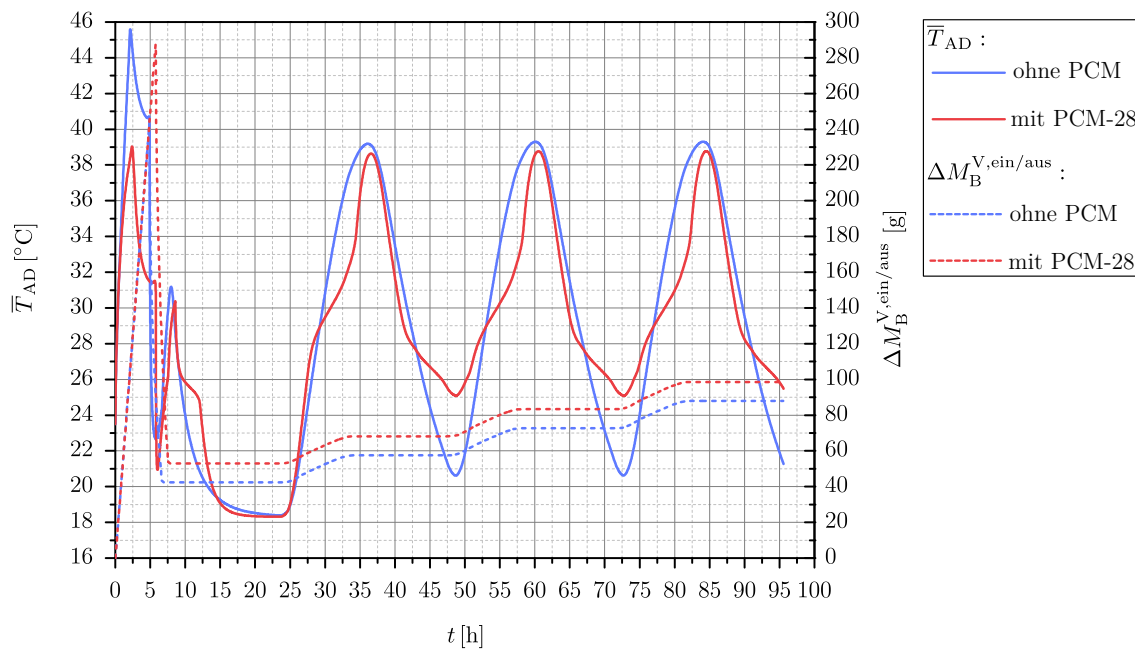


Abbildung 7.32: Vergleich der mittleren Temperatur \bar{T}_{AD} [°C] und der jeweils insgesamt im Adsorber umgesetzten (integrierten) n-Butan-Masse $\Delta M_B^{V,ein/aus}$ [g] im CA-3D-SHED-Test für den Fall ohne und mit PCM-28 als Funktion der Zeit t [h].

Der Gesamtdurchbruch tritt während der VK mit thermischer Optimierung gegenüber dem Referenzfall ohne PCM um 0,89 h (ca. 3200 s) später ein und es werden dabei 44,88 g bzw. 18,17 % mehr n-Butan adsorbiert. Unmittelbar nach dem Gesamtdurchbruch in der VK beginnt im Referenzfall ohne PCM der RL bei $t = 4,89$ h und in der Berechnung mit PCM erst ab $t = 5,78$ h. Die Dauer des RL im CA-3D-SHED-Test beträgt jeweils 1,8 h und die dazugehörige Umgebungstemperatur sowie Spültemperatur sind konstant bei 40,6 °C. Aus dem Verlauf von $\Delta M_B^{V,ein/aus}$ ergibt sich für die Variante mit PCM eine desorbierte Menge an n-Butan von 233,18 g und für die numerische Simulation ohne PCM von 198,97 g. Durch den Einsatz des Latentwärmespeichers kann 34,16 g mehr n-Butan desorbiert werden, was wiederum einer Effizienzsteigerung im Desorptionsverhalten von 17,17 % entspricht. Die minimale Temperatur ist im RL der Variante mit PCM um 1,7 °C geringer. Dies liegt an einer stärkeren Vorbeladung (vgl. Abb. 7.11), die in diesem ersten Abschnitt des RL unter einem vergleichsweise heißen Spülstrom bei 40,6 °C zu einer erhöhten Desorption und

folglich einer stärkeren Abkühlung der Sorptionskammern führt. Der anschließende Wiederanstieg von \bar{T}_{AD} ist in der numerischen Simulation mit PCM wesentlich schneller als ohne PCM, da es an der Stelle bei unter 29°C zu einer Erstarrung des Latentwärmespeichers und folglich zu einer intensiveren Aufheizung der Festbetten kommt. Durch diesen Phasenumwandlungsprozess wird die Desorptionsfähigkeit in den Festbetten erhöht.

Direkt nach dem RL startet mit einem steilen Temperaturanstieg der HS. Im Fall mit PCM erfolgt dies zum Zeitpunkt $t = 8,58\text{ h}$ und im Referenzfall ohne PCM bei $t = 7,69\text{ h}$. Im HS liegt wiederum eine konstante Außentemperatur von $40,6^\circ\text{C}$ vor und es findet keine konvektive Strömung durch den Adsorber mehr statt. Die mittlere Adsorbortemperatur erreicht in dieser kurzen Phase von einer Stunde in beiden Varianten einen Maximalwert zwischen $30,3 - 31,2^\circ\text{C}$. Zudem zeigt das Profil von \bar{T}_{AD} in der Variante mit PCM ein zunehmendes Abklingen. Dieses Verhalten wird durch den stattfindenden Aufschmelzvorgang im PCM hervorgerufen. Im Anschluss an den HS beginnt die Standphase des VS, in der das gesamte TES über mehrere Stunden auf die Starttemperatur des ersten DI von $18,3^\circ\text{C}$ abkühlt. Innerhalb dieses Testabschnittes setzt im PCM-Fall bei ca. $t = 9\text{ h}$ eine sichtbare Verlangsamung der Abkühlkurve ein. Hierbei beginnt nach einem Unterschreiten des oberen Phasenübergangspunktes im PCM von 29°C der dazugehörige Erstarrungsprozess. Dadurch wird die latente Phasenwechselenergie wieder frei und der Adsorber somit partiell aufgeheizt. Nach etwa 12 h ist der Erstarrungsprozess beendet und \bar{T}_{AD} fällt dementsprechend wieder stärker ab.

Zum Zeitpunkt $t = 23,58\text{ h}$ startet in beiden Adsorbervarianten die Tankatmungsprüfung, in der pro DI jeweils $19,14\text{ g}$ n-Butan in den Adsorber zugeführt und darin aufgenommen werden. Das höhere Beladungsniveau im temperierten Adsorber ist auf die höhere Vorbeladung zurückzuführen, die sich in der VK infolge des verbesserten Adsorptionsverhaltens durch den latenten Phasenwechsel im PCM einstellt. Da gleichzeitig die Desorptionsfähigkeit (wie im RL gezeigt) durch den Einsatz des PCM begünstigt wird, fällt hierbei die AKZ des Adsorbers wesentlich höher aus. Innerhalb des DI lassen sich für den PCM-Fall im Verlauf von \bar{T}_{AD} vier unterschiedliche Phasen identifizieren. Beim Start des ersten DI steigt \bar{T}_{AD} steiler an als im Referenzfall ohne PCM. In dieser ersten Phase bewirkt die Makroverkapselung des PCM, bestehend aus dünnen Aluminiumwänden, einen konduktiven Wärmeabtransport der Adsorptionswärme von der Beladungsfront in der Adsorbensschüttung in umliegende kühlere Bereiche. In der nicht temperierten Adsorbervariante besteht die Trennwand zwischen den Festbetten aus Polyamid, das eine deutlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit aufweist und folglich der genannte Effekt hierbei nicht ausgeprägt ist – vgl. Kap. 5.1.1. Bei ca. $t = 28\text{ h}$ tritt die zweite Phase des DI ein, in der die Aufschmelzung des PCM stattfindet. Dabei wird den Festbetten die Adsorptionswärme abgezogen und in die PCM-Kammer transportiert, wodurch \bar{T}_{AD} deutlich abnimmt. In diesem Abschnitt wird der Beladungsprozess durch den Phasenübergang im PCM thermisch unterstützt und damit aktiv verbessert.

Nach ca. neun Stunden (bei $t_{1DI} = t_{VS} + 9\text{ h}$) endet im ersten DI die PCM-Aufschmelzung. Danach erfolgt eine Abkühlung des Gesamtsystems durch die abfallende Umgebungstemperatur. In dieser dritten Phase wird die Beladung im Festbett dennoch weiterhin begünstigt, da durch die Konvektionsströmung im flüssigen Latentwärmespeicher der PCM-Kammer Wärme aus der Beladungsfront an die anliegenden Festbetten übertragen wird – vgl. Kap. 7.3.4. Nach Erreichen des maximalen Temperaturniveaus kühlt der Adsorber in beiden Simulationsvarianten mit und ohne PCM ab. Dieser Prozess markiert die vierte Phase des DI. In dieser beginnt nach dem Unterschreiten des oberen Phasenübergangspunktes des Latentwärmespeichers bei weniger als 29°C die Erstarrung des PCM, die wiederum eine Aufheizung der Sorptionskammern bewirkt. Infolgedessen übersteigt die Abkühlkurve der numerischen Simulation mit PCM bei ca. 42 h (bei $t_{1DI} = t_{VS} + 17\text{ h}$) die des

Referenzfalls ohne PCM. Diese Erhöhung des Temperaturniveaus ist ein gewünschter Effekt, da in dem Zustand im Realfall ein Back-Purge-Prozess im Adsorber stattfindet und dieser hierdurch verbessert wird. Die beschriebenen Wirkungsmechanismen innerhalb des ersten DI wiederholen sich auch in den anschließenden DI, mit dem Unterschied einer höheren Anfangstemperatur. Die einzelnen Effekte und die damit verbundene Effizienzsteigerung des Sorptionsverhaltens im Adsorber durch den Latentwärmespeicher lassen sich mit Hilfe einer Auswertung der Temperatur- und Beladungsprofile im 2D-rotationssymmetrischen Mehrkammermodell nachweisen. Hierzu werden in den nachfolgenden beiden Abschnitten zunächst die Zyklen bis zum ersten DI des CA-3D-SHED-Tests und anschließend die DI selbst ausgewertet.

Prüfzyklen vor den Diurnal-Phasen des CA-3D-SHED-Tests

Nachstehend erfolgt die Auswertung der Prüfzyklen des CA-3D-SHED-Tests bis zum Start des ersten DI für den Fall eines thermisch optimierten Adsorbers durch PCM. Anhand von Abb. 7.33 werden hierzu die Berechnungsergebnisse in Form des zweidimensionalen Temperatur- und Beladungsprofils im Adsorber für die charakteristischen Zeitpunkte am Ende der VK (t_{VK}), in der Mitte und am Ende des RL ($t_{RL}/2$, t_{RL}) und im Abschluss des HS (t_{HS}) sowie VS (t_{VS}) ausgewertet.

Nach der VK ist die Adsorbensschüttung bis auf den oberen Bereich der äußeren Sorptionskammer homogen und stark beladen. Das PCM liegt zu diesem Zeitpunkt vollständig in flüssiger Form vor. Im RL wird der Adsorber über den Umgebungsanschluss mit inertem Stickstoff gespült. Dabei desorbiert unter Abkühlung der Adsorbensschüttung n-Butan von der Adsorbensoberfläche in die Bulk-Fluidphase, das gleichzeitig über den Spülstrom am Motor-/Tankanschluss aus dem Adsorber abgetragen wird. Folglich nimmt hierbei die Relativbeladung ab. Der konstante Spülstrom mit einer Temperatur von $40,6^\circ\text{C}$ ermöglicht eine wesentlich effektivere Desorption gegenüber dem RL des EU-1D-SHED-Tests – vgl. Abb. 7.27. Die Auswertung der Temperatur- und Beladungsprofile nach der Hälfte der Regeneration (bei $t_{RL}/2 = t_{VK} + 0,9\text{ h}$) im CA-3D-SHED-Test lässt die gewünschte Erstarrung im PCM erkennen. Diese ist auch am Ende des Desorptionsprozesses (bei $t_{RL} = t_{VK} + 1,8\text{ h}$) noch nicht abgeschlossen. Infolge des latenten Phasenübergangs im PCM wird eine Phasenwechselenthalpie frei, die wiederum durch einen Wärmestrom die kühleren Bereiche der Festbetten aufheizt. Auf Grund dessen erfolgt an diesen Stellen eine Effizienzsteigerung des endothermen Desorptionsprozesses, mit dem gewünschten Effekt einer schneller abnehmenden Relativbeladung. Mit steigender Regenerationsdauer findet durch die stetig ablaufende PCM-Erstarrung eine zunehmende Aufheizung der Festbetten statt. Im Kernbereich des inneren Festbettes ist dabei die Temperatur im Vergleich zum Randbereich deutlich geringer. Dies liegt primär an der größeren Distanz zu der warmen PCM-Kammer, wodurch in den Randbereichen des inneren Festbettes die Erstarrungswärme früher und in höherem Maße zur Desorption genutzt wird.

Im Verlauf der Regenerationsphase nimmt die Desorption immer weiter ab und damit auch die Abkühlung der Festbetten. Gleichzeitig bewirkt der heiße Spülstrom eine zunehmende Aufheizung des Adsorbers. Hierdurch beginnt das PCM nach einer Überschreitung des Phasenübergangsbereichs ab 27°C teilweise wieder aufzuschmelzen. Dieser Effekt tritt dennoch erst kurz vor dem Regenerationsende ein, sodass die Desorption in der Adsorbensschüttung dadurch kaum beeinflusst wird. Dennoch ist dies eine elementare Erkenntnis hinsichtlich der Auswahl eines geeigneten PCM-Schmelzpunktes. Dieser sollte in diesen Fall nicht zu gering gewählt werden, um eine eventuelle Rückverflüssigung des PCM zu minimieren bzw. zu vermeiden.

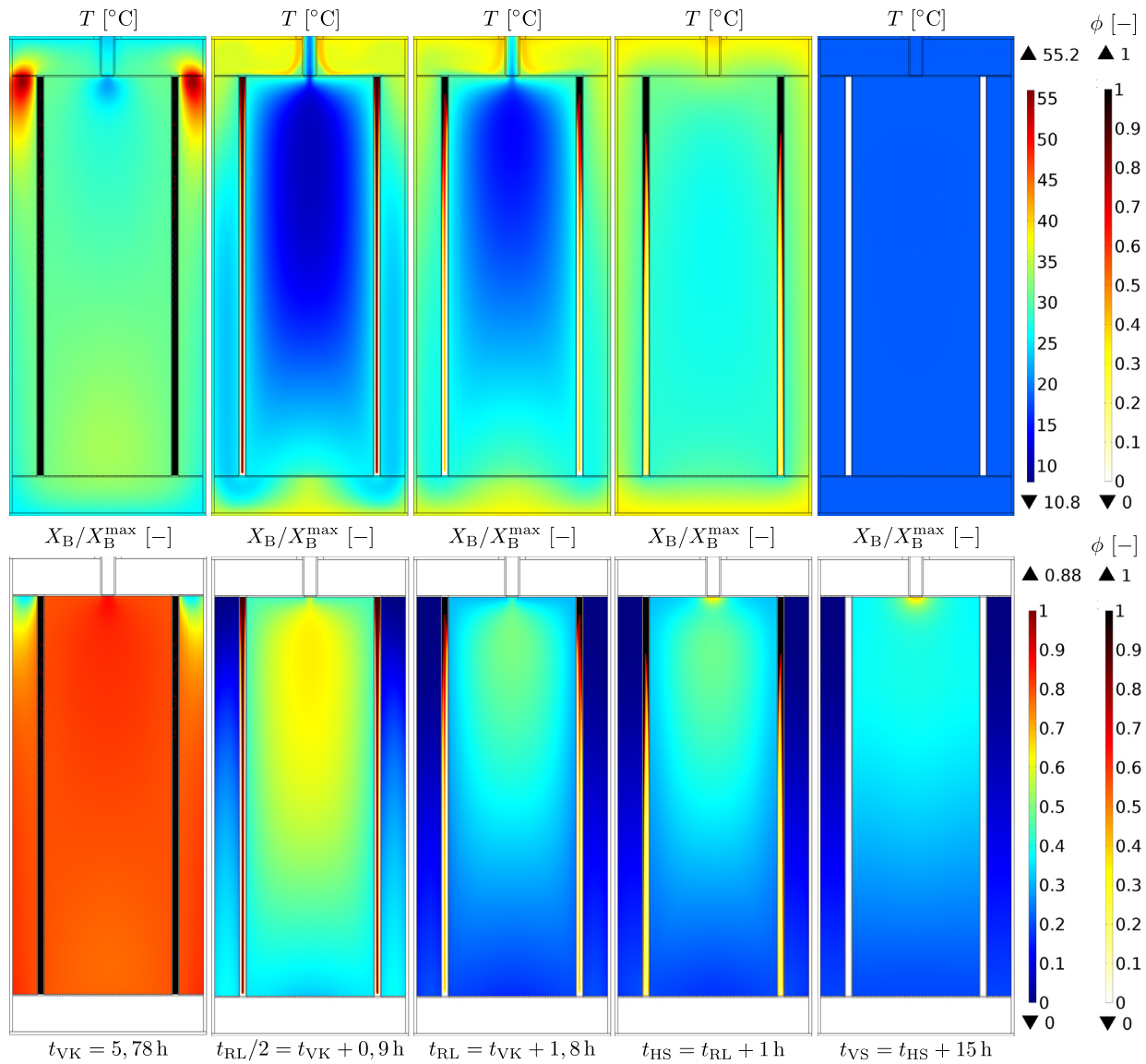


Abbildung 7.33: Sorptionsverhalten in Testabschnitten bis zur Diurnal-Phase des CA-3D-SHED-Tests (vgl. Tab. 5.4) im Fall mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] am Ende der VK (t_{VK} [h]), während der Hälfte und am Ende des RL ($t_{RL}/2$, t_{RL}) und jeweils am Ende des HS (t_{HS}) sowie VS (t_{VS}). In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Im HS liegt kein konvektiver Spülstrom mehr vor. Der Adsorber heizt sich in dieser Phase durch die gleichbleibend hohe Umgebungstemperatur von 40,6 °C weiter auf. Dadurch schmilzt das PCM lokal wieder auf. Dabei ändert sich das Beladungsprofil nur marginal bzw. es nimmt nur geringfügig ab. Diese Festbettwärmerhöhung führt zu einer leichten Desorption an n-Butan von der Partikeloberfläche in die Bulk-Fluidphase. Der HS dauert eine Stunde, danach beginnt die ebenfalls strömungsfreie Standphase des VS, in der das gesamte TES auf die Starttemperatur des ersten DI von 18,3 °C abnimmt – vgl. Abb. 7.27. Die Gegenüberstellung der Relativbeladung zu Beginn ($t_{HS} = t_{RL} + 1$ h) und am Ende des VS nach 15 h ($t_{VS} = t_{RL} + 15$ h) zeigt, dass sich die Beladung im inneren Festbett homogen verteilt. Hierbei spielen die bereits in Kap. 7.4.1 erläuterten Diffusionsmechanismen in der Adsorbenschüttung eine Schlüsselrolle. Die lange Abkühlzeit bewirkt in diesem Fall eine Diffusion an n-Butan in der Partikel- und Bulk-Fluidphase des Festbettes, die durch einen Konzentrationsgradienten in der Adsorbenschüttung verursacht wird. Das PCM befindet sich zum Startzeitpunkt

des ersten DI in einem vollständig erstarrten Zustand. Damit steht für die anschließenden Sorptionszyklen das gesamte Optimierungspotenzial des Latentwärmespeichers zur Verfügung.

Diurnal-Phasen des CA-3D-SHED-Tests

Während der Aufheizphase in den Diurnal-Phasen des CA-3D-SHED-Tests strömt ein Kraftstoffdampfgemisch aus n-Butan und Stickstoff aus dem Tank über den Motor-/Tankstutzen in den Adsorber ein. Die Menge und Konzentration des Gemisches ist dabei primär von der aktuellen Tanktemperatur und folglich der Dauer des Diurnals abhängig – siehe dazu Kap. 7.1. Mit abfallender Temperatur endet innerhalb der Abkühlphase des DI der Beladungsstrom im Adsorber und es findet darin keine konvektive Strömung mehr statt. Während der einzelnen Abschnitte des DI erfolgt in dem im Adsorber integrierten Latentwärmespeicher ein Phasenübergang, der wiederum eine Erhöhung der Sorptionsfähigkeit in der Adsorbensschüttung bewirkt. Mit Hilfe der Auswertung des Temperatur- sowie Beladungsprofils im Adsorber lässt sich der Einfluss des PCM auf das Sorptionsverhalten während des DI bestätigen. Da hierbei die Wirkungsmechanismen mit Ausnahme der örtlichen Position der Beladungsfront in allen drei DI des CA-3D-SHED-Tests näherungsweise gleich sind, reicht es an der Stelle aus, die Bewertung der thermischen Adsorberoptimierung repräsentativ am Simulationsergebnis des ersten DI durchzuführen. Im Folgenden werden auf Grund dessen mit Hilfe von Abb.7.34 zunächst die dazugehörigen numerischen Simulationsergebnisse für den ersten DI des CA-3D-SHED-Tests analysiert.

Direkt nach dem VS ($t_{1DI} = t_{VS} + 0 \text{ h}$) beginnt mit einer gleichmäßigen Anfangstemperatur von $18,3^\circ\text{C}$ die Adsorptionsphase des ersten DI. Zu diesem Zeitpunkt liegt das PCM in vollständig fester Form vor. Mit zunehmender Beladungszeit wird der untere Schmelzpunkt des PCM von 27°C erreicht und dieses beginnt unter Abkühlung der Festbetten an aufzuschmelzen. Der Phasenübergang findet zu diesem Zeitpunkt örtlich gesehen nahezu parallel zur MTZ der inneren Sorptionskammer statt. Damit bleibt eine Steigerung der Adsorptionsfähigkeit gewährleistet. Infolge der hohen Umgebungs- und Zulufttemperatur heizt sich der Adsorber bereits nach sechs Stunden ($t_{1DI} = t_{VS} + 6 \text{ h}$) stark auf. Die Adsorbortemperatur befindet sich hierbei zwischen $26 - 35^\circ\text{C}$. Der hohe Wärmeeintrag aus der Umgebung findet an der gesamten Adsorberoberfläche statt und bewirkt damit vor und nach der Beladungsfront des inneren Festbettes eine Aufschmelzung des PCM. Die größtenteils von der Umgebung eingetragene Wärme wird, bevor diese das innere Festbett erreicht, in der PCM-Kammer zum latenten Phasenübergang im PCM aufgebraucht. Dadurch bleibt die Adsorbensschüttung länger auf einem niedrigeren Temperaturniveau. Dieser Vorgang führt folglich zu einer Wärmeisolation der inneren Sorptionskammer. Beim Erreichen des Hochpunktes nach elf Stunden ($t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$) ist die Isolationswirkung besonders deutlich zu erkennen. Die Adsorbensoberfläche sowie die äußere Sorptionskammer sind in diesem Zustand wesentlich wärmer als das innere Festbett. Gleichzeitig ist der Latentwärmespeicher vollständig flüssig, sodass darin die komplette Phasenwechselenthalpie aufgenommen und damit das gesamte Temperierungspotenzial ausgenutzt wird. Das PCM zeigt folglich zwei entscheidende Effekte: primär die aktive Abkühlung der Beladungsfront im inneren Festbett und sekundär die passive Kühlung der entsprechenden Adsorbensschüttung durch eine Wärmeisolation. Beide Vorgänge begünstigen das Adsorptionsverhalten im Festbett und führen damit zu einer Erhöhung der AKZ im Adsorber.

Nach der Maximalbeladung im Adsorber bei $t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$ setzt die Abkühlphase im DI ein. Zum Zeitpunkt $t_{1DI} = t_{VS} + 19 \text{ h}$ ist das PCM weiterhin noch flüssig und die Temperatur im

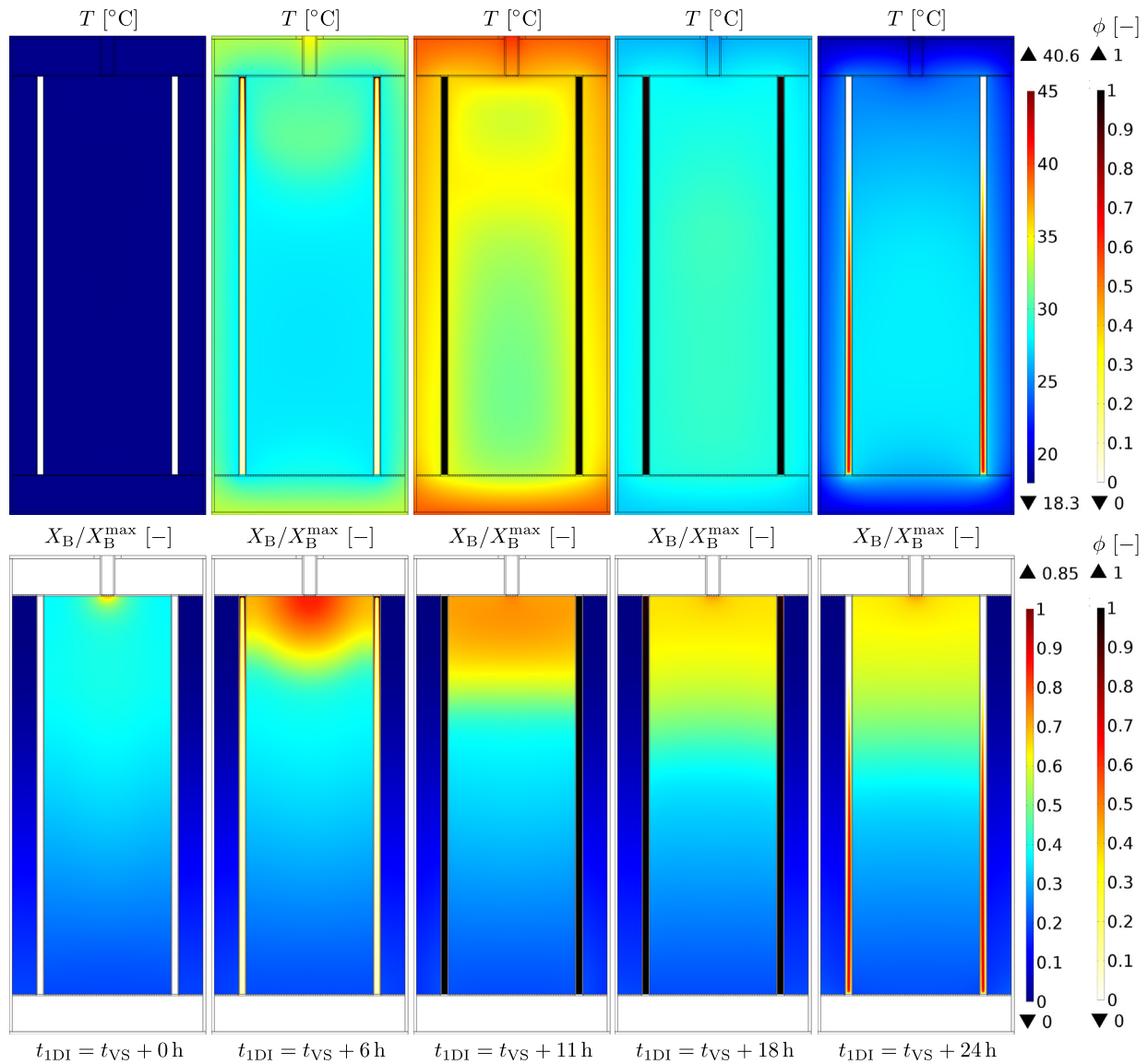


Abbildung 7.34: Sorptionsverhalten im CA-3D-SHED-Test (vgl. Tab. 5.4) im Fall mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur T [°C] und relativen n-Butan-Beladung X_B/X_B^{\max} [-] für verschiedene Zeitpunkt des ersten DI (t_{1DI} [h]). In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Adsorber befindet sich im Schnitt bei ca. 30 °C. Die Beladungsfront ist dabei, trotz des fehlenden konvektiven Zulaufstroms an Kraftstoffdampf während der Abkühlphase, entlang des inneren Festbettes axial weitergewandert. Ein derartiges Verhalten lässt sich an der Änderung der Relativbeladung erkennen. Dieses Phänomen ist auf die bereits im Vorfeld beschriebenen Diffusionsprozesse in der Partikel- und Bulk-Fluidphase der Adsorbensschüttung zurückzuführen. Kurz nach dem Zeitpunkt $t_{1DI} = t_{VS} + 18$ h setzt mit Unterschreitung des oberen Schmelzpunktes im PCM von 29 °C der Erstarrungsprozess im Latentwärmespeicher ein. Dabei heizen sich die umliegenden Festbetten im bestimmten Maß wieder auf. Dieser Effekt ist in Bezug auf den dabei im Realfall ablaufenden Back-Purge-Prozess als positiv zu bewerten. Am Ende des DI ist das PCM infolge der kurzen Erstarrungszeit noch nicht vollständig fest. Dennoch konnte bereits mit Abb. 7.27 bestätigt werden, dass dieser Zustand des PCM ausreicht, um dieses während der zunächst langsamen Aufheizphase im nächsten DI komplett zu erstarren und später wieder vollständig zu verflüssigen. Damit ist eine thermische Optimierung des Adsorbers während der gesamten Diurnal-Phase

des CA-3D-SHED-Tests gewährleistet. Die Effektivität der thermischen Adsorberoptimierung mit PCM lässt sich durch einen Vergleich der numerischen Simulation mit und ohne PCM belegen. Dazu wird im Folgenden am Beispiel des ersten DI des CA-3D-SHED-Tests anhand von Abb. 7.35 eine Gegenüberstellung der 2D-Temperatur- und Beladungsverteilung im gesamten Adsorber für die entscheidenden Zeitpunkte am Anfang und beim Erreichen der Maximalbeladung im DI beider Varianten durchgeführt.

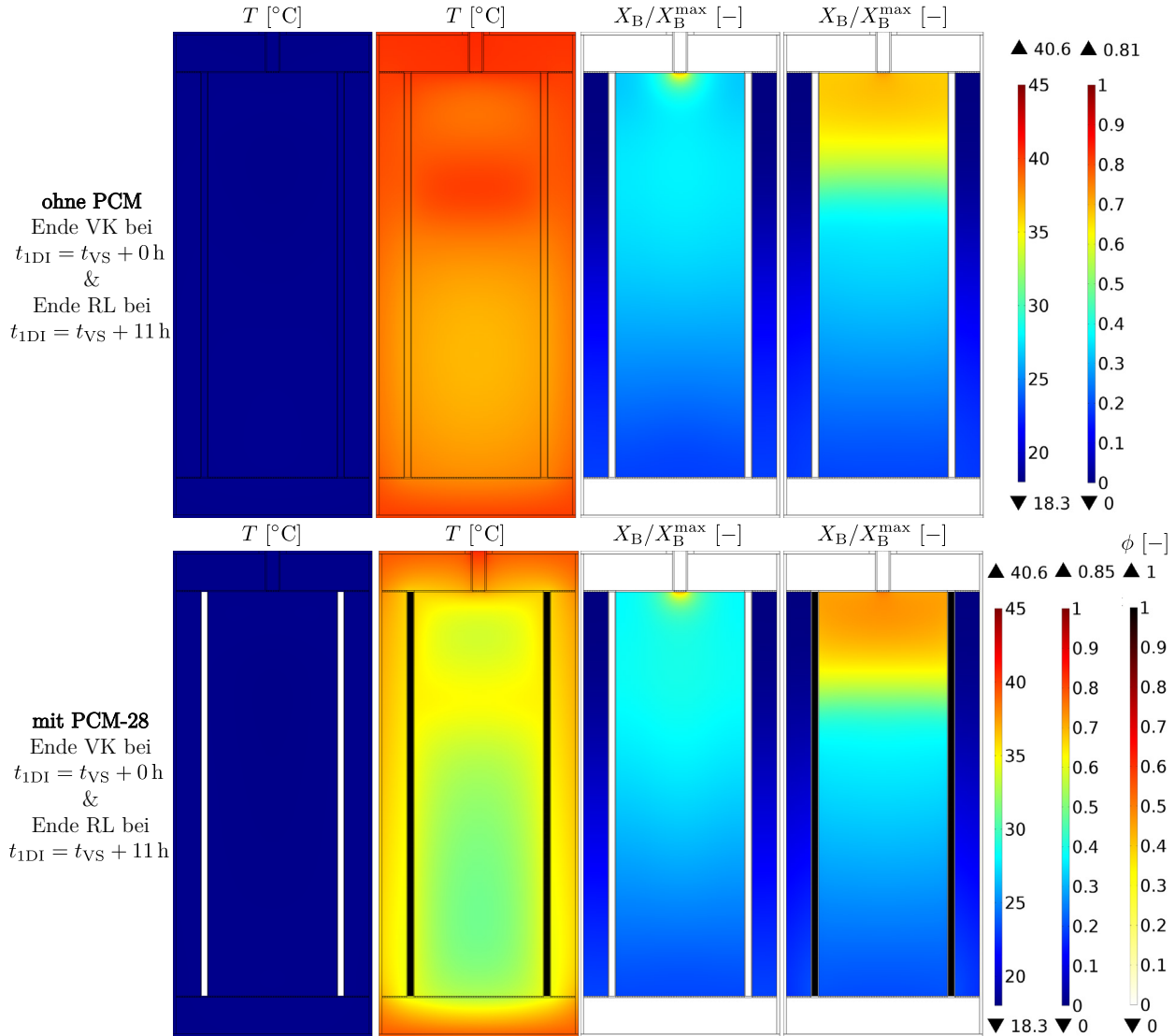


Abbildung 7.35: Vergleich des Sorptionsverhaltens im CA-3D-Szenario (vgl. Tab. 5.4) ohne und mit PCM-28. Gezeigt sind 2D-Profile der Temperatur $T [^{\circ}\text{C}]$ und der relativen n-Butan-Beladung $X_B/X_B^{\max} [-]$ zu Beginn und am Hochpunkt des ersten DI ($t_{1DI} [\text{h}]$). In den weiß gefärbten Bereichen werden die entsprechenden Lösungsvariablen nicht gelöst.

Zum Start des ersten DI liegt in beide Adsorbervarianten mit und ohne PCM eine einheitliche Temperatur von $18,3^{\circ}\text{C}$ vor. Die Anfangsbeladung ist allerdings im PCM-Fall etwas höher. Der Grund für diese höhere Vorbeladung ist der durch den latenten Phasenwechsel im PCM thermisch optimierte Beladungsprozess während der VK, der im Vorfeld des DI stattfindet. Trotz dieser Eigenschaft zeigen die numerischen Simulationsergebnisse für die PCM-Variante am Punkt der maximalen Beladung des ersten DI bei $t_{1DI} = t_{VS} + 11 \text{ h}$ hinsichtlich der Relativbeladung eine vergleichsweise

schmale Beladungsfront. Gleichzeitig werden lokal höhere Beladungswerte erreicht. Beide Resultate bestätigen den gewünschten Optimierungseffekt des Latentwärmespeichers während der Aufheizphase im DI. Ein weiterer Indikator für diese Effizienzsteigerung der Adsorption ist die zu diesem Zeitpunkt wesentlich geringere Festbetttemperatur. Diese liegt im Mittelwert bei $27 - 35\text{ °C}$. Im Vergleich dazu werden im Referenzfall ohne PCM Festbetttemperaturen von $28 - 40,6\text{ °C}$ erreicht. Dieser signifikante Temperaturunterschied beweist die eingangs getroffene Aussage einer aktiven Abkühlung der Beladungsfront bei gleichzeitig passiver Isolation der inneren Sorptionskammer vor einer Aufheizung durch die hohen Umgebungstemperaturen. Gleichzeitig kann damit, nach einem vollständigen Aufschmelzen des PCM vor dem Erreichen der Maximalbeladung, die konvektive Strömung im flüssigen PCM einen Wärmeabtransport aus der heißen MTZ des anliegenden Festbettes bewirken. Hierdurch lässt sich eine zusätzliche sensible Temperierung der Beladungsfront realisieren – vgl. Kap. 7.3.4. Die hier genannten Effekte bewirken im Einzelnen und in Summe eine thermische Optimierung des Sorptionsverhaltens im Adsorber während dem DI.

Mit dem Abschluss der Analyse einer thermischen Adsorberoptimierung in den SHED-Tests endet die Bewertung des effektiven Kraftstoffdampfmanagements, das die Kraftstoffdampfgeneration im Tank mit der effektiven Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber durch den Einsatz eines Latentwärmespeichers koppelt. Neben der temperaturabhängigen Kraftstoffverdampfung wurde am Beispiel gesetzlicher SHED-Tests ebenfalls die Güte des thermischen Optimierungspotenzials durch PCM in Hinblick auf das Sorptionsverhalten im Adsorber für anwendungsrelevante Betriebsbedingungen von PKW-Adsorbern ausgewertet. Zusammen mit einer vorherigen Sensitivitätsanalyse bzgl. der Variation der Menge und des Schmelzbereiches verschiedener Latentwärmespeicher resultiert daraus eine optimierte PCM-Konfiguration für das vorliegende Adsorbermodell mit einem Phasenübergangsbereich des PCM von $27 - 29\text{ °C}$ (PCM-28 vgl. Kap. 4.3.4) sowie einer Spaltbreite der PCM-Kammer zwischen den Festbetten von $d_{\text{PCM}} = 4\text{ mm}$. Hiermit können typische Sorptionszyklen für technisch relevante PKW-Adsorber von mindestens $14 - 19\%$ erzielt und damit die AKZ des Adsorbers signifikant und ohne externen Energiezufuhr gesteigert werden.

8

Résumé

Die Herausforderungen an das Kraftstoffdampfmanagement in zukünftigen PKW steigen infolge verschärfter Emissionsrestriktionen und zunehmender Anforderungen an den Adsorber hinsichtlich der Kraftstoffdampfnachbehandlung von Tankemissionen enorm an. Eine einfache Vergrößerung des Adsorbers und damit des chemischen Sorptionsspeichers ist hinsichtlich der Gewichts- und Bau- raumanforderungen im Fahrzeug nicht zielführend. Gleichzeitig stößt der klassische Produktent- stehungsprozess in der Entwicklung von PKW-Adsorbern an seine Grenzen, da hierbei die Anzahl aufwendiger und kostenintensiver Versuchsreihen mit Realbauteilen zunimmt. Zudem ist die Ein- sicht in die komplexen Wirkungsmechanismen des Kraftstoffdampfmanagements experimentell nur in sehr begrenztem Maß gegeben. Dies ist allerdings für die Adsorberauslegung von entscheidender Bedeutung, um den dazugehörigen Entwicklungsprozess zu verkürzen und gleichzeitig innovative Maßnahmen für eine Optimierung der Kraftstoffdampfnachbehandlung abzuleiten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Problemstellungen bzgl. einer Reduzierung von Kraftstoff- dampfemissionen aufgegriffen und hierzu ein neuartiger Lösungsansatz in Form eines effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells entwickelt. Mit Hilfe zahlreicher Simulationsstudien konnte durch den Einsatz von Latentwärmespeichern bzw. Phasenwechselmaterialien (PCM) eine Erhö- hung der Arbeitskapazität in technisch relevanten PKW-Adsorbern bestätigt werden. Da für den latenten Phasenübergang allein die im Adsorber umgesetzten Prozesswärmen genutzt werden, er- folgt die Adsorbentemperierung anhand von PCM ohne externe Energiezufuhr des Fahrzeuges. Hierzu wurde eine Methode erarbeitet, die es erlaubt, ohne nennenswerte Gewichts- und Volumen- vergrößerung des Adsorbers dessen Aufnahme- und Regenerationsfähigkeit wesentlich zu verbessern. Dabei umfasst das effektive Kraftstoffdampfmanagementmodell neben der detaillierten Abbildung der Sorptionsprozesse im Adsorber und dem Phasenübergang im PCM auch die multiphysikali- sche Kopplung des Adsorbers mit der instationären Kraftstoffverdampfung im Tank. Mit diesem Modellaufbau steht erstmals ein umfassendes numerisches Simulationswerkzeug zur Verfügung, das die gesamte Prozesskette des Kraftstoffdampfmanagements in PKW von der Entstehung bis zur Nachbehandlung von Kraftstoffdampfemissionen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen im Tankentlüftungssystem abbildet. Damit ist die Möglichkeit gegeben, sich bereits in der frühen Pha- se der Adsorberentwicklung auf stetig ändernde markt- und fahrzeugspezifische Anforderungen im Kraftstoffdampfmanagement einzustellen und rechtzeitig geeignete Optimierungsmaßnahmen zu erarbeiten.

Im Vorfeld der Erstellung des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells erfolgte unter Einbezug anwendungsrelevanter Kriterien die Auswahl geeigneter Modellstoffsyste­me zur Repräsentation der Entstehung und Nachbehandlung von Kraftstoffdämpfen im Tankentlüftungssystem. Aus einer hierfür erstellten thermodynamischen Stoffdatenbank mit bis zu 114 Kraftstoffkomponenten wurden Modellkraftstoffe aus 36 – 61 Kohlenwasserstoffkomponenten zusammengestellt, die insgesamt mehr als 90 % typischer ottomotorischer Kraftstoffe abbilden und damit eine realitätsnahe Bestimmung der Kraftstoffdampfmenge im Tank ermöglichen. Für die thermische Adsorberoptimierung resultieren aus einer Gegenüberstellung unterschiedlichster Arten und Ausführungen von PCM Paraffine als am vorteilhaftesten. Der Grund hierfür liegt in ihren verhältnismäßig hohen Phasenwechselenthalpien mit einer breiten Auswahlmöglichkeit des Schmelzbereiches bei gleichzeitig hoher Materialstabilität. Um einen zusätzlichen Bauraum im Adsorber und damit eine Reduzierung der Adsorbenschüttung durch den Einsatz von PCM im Adsorber zu umgehen, wurde der Latentwärmespeicher in Form eines dünnwandigen Aluminiumgehäuses mit einer Wanddicke von 0,5 mm makroverkapselt und als Trennwand zwischen den Festbetten des Mehrkammeradsorbers eingebracht. Diese PCM-Kammer ersetzt dabei gleichzeitig die klassische Kunststofftrennwand. Durch diese Ausführung bleibt die Menge des chemischen Sorptions­speichers konstant und die Verhinderung eines Auslaufens an flüssigem PCM ist sichergestellt. Diese Methode wird erstmals anhand der vorliegenden Arbeit präsentiert.

Gelöst wurde das effektive Kraftstoffdampfmanagementmodell basierend auf der Finite-Elemente-Methode in Form eines partiellen Differenzialgleichungssystems. Dieses setzt sich aus drei charakteristischen Teilmodellen zusammen: a) der Modellierung einer Kraftstoffverdampfung im Tank für die Berechnung der im Adsorber zugeführten Kraftstoffdampfmenge in Abhängigkeit prozessspezifischer Betriebsparameter, b) des Adsorbermodells hinsichtlich der Abbildung des Sorptionsverhaltens in den Festbetten des Adsorbers sowie c) der Modellierung des PCM zur thermischen Adsorb­ertemperatur infolge einer latenten Phasenumwandlung in der PCM-Kammer zwischen den einzelnen Festbetten. Das vorliegende Kraftstoffdampfmanagementmodell wurde in die Simulationsplattform COMSOL Multiphysics 5.0 implementiert und darin numerisch gelöst.

Die Ermittlung der Kraftstoffdampfmenge im Tank erfolgt durch die Berechnung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes von Mehrstoffsyste­men mit Hilfe realer Fluidmodelle. Dazu wird die Gasphase mit einer kubischen Zustandsgleichung realer Gase nach *Peng & Robinson* und die Flüssigkeitsphase über die Gruppenbeitragsmethode für reale Flüssigkeiten nach dem UNIFAC-Ansatz abgebildet. Dieses Kraftstoffverdampfungsmodell erlaubt es – mit vergleichsweise hoher Genauigkeit – die isobare Kraftstoffverdampfung allein mit der Kenntnis der Kraftstoffzusammensetzung und des zu betrachtenden Temperaturprofils durchzuführen. Zusammen mit der dazu erstellten umfangreichen thermodynamischen Stoffdatenbank lässt sich die Kraftstoffdampfmenge im Tank für verschiedenste Kraftstoffsysteme und beliebige Prüf­szenarien berechnen.

Das entwickelte nicht-isotherme Adsorbermodell ist als 2D-rotationssymmetrische Mehrkammergeometrie aufgebaut. Es stellt ein heterogenes Mehrphasensystem dar und ist über variable Randbedingungen direkt mit der instationären Kraftstoffverdampfung im Tank gekoppelt. Innerhalb des mehrphasigen Festbettes wird eine kompressible Mehrkomponentenströmung gelöst, die es ermöglicht, Sorptionszyklen mit hoher Adsorptivkonzentration zu berechnen. Dieses erhöhte Konzentrationsniveau bewirkt während der Ad- und Desorptionsprozesse starke Dichteänderungen in der Fluidströmung und stellt einen typischen Betriebszustand in PKW-Adsorbern dar. Für die Beschreibung des thermodynamischen Sorptionsverhaltens wird ein nichtlineares Isothermenfeld nach

Brunauer, Emmett & Teller vom Typ II verwendet, das eine mehrschichtige Sorption berücksichtigt und infolge der Temperaturabhängigkeit für nicht-isotherme Festbetten anwendbar ist. Zudem stellt die dabei umgesetzte Sorptionsenthalpie im Modell eine beladungs-, konzentrations- und temperaturabhängige Funktion dar und bietet damit eine verhältnismäßig hohe Modellgenauigkeit. Der Stoffaustausch zwischen der Bulk-Fluid- und Partikelphase innerhalb des Festbettes ist durch einen erweiterten Linear-Driving-Force-Ansatz (LDF-Ansatz) realisiert, der anhand eines effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten neben dem beladungs-, konzentrations- und temperaturabhängigen interpartikulären Diffusionstransport ebenfalls den von der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur und Fluidkonzentration abhängigen externen Stofftransport in der dazugehörigen Grenzschicht beinhaltet. Dieser erweiterte, von den Lösungsvariablen abhängige, LDF-Ansatz bietet gegenüber klassischen LDF-Ansätzen eine höhere Qualität in der Abbildung der Stofftransportkinetik in Festbetten. Ferner werden durch die Abhängigkeit der Bettporosität vom Festbetradius Randeffekte einbezogen, die eine Berücksichtigung eines frühzeitigen Adsorptivdurchbruchs vor Ende der Beladungsfront in der Adsorbensschüttung ermöglichen. Der Wärme- und Stofftransport innerhalb der Festbetten ist durch effektive anisotrope und strömungsabhängige Transportkoeffizienten modelliert und bildet dadurch die Temperatur- und Konzentrationsverteilungen im Adsorber genauer ab. Das Sorptionsverhalten konnte durch Ad- und Desorptionsexperimente weitestgehend für geringe bis moderate Volumenströme im Festbett von bis zu ca. 5 l min^{-1} erfolgreich validiert werden. Für hohe Strömungsgeschwindigkeiten wurde eine Limitierung der verwendeten Sorptionskinetik festgestellt. Anhand einer begründeten Parametervariation des effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten in Form einer linearen Anpassungsfunktion konnte eine ausreichende Erweiterung des Adsorbermodells auch für hohe Volumenströme erreicht werden.

Für die Beschreibung des latenten Phasenübergangs im PCM wurde eine erweiterte Form der pseudo-homogenen Enthalpy-Porosity-Methode (EPM) modelliert, in der neben der konvektiven Bewegung des flüssigen PCM auch diskontinuierliche Stoffparameter verwendet werden. Die Lokalisierung der einzelnen Phasen erfolgt implizit in Form eines von der Phasenwechseltemperatur abhängigen Phasenanteils. Die Gewährleistung der unbewegten Feststoffphase wird über einen Switch-Off-Ansatz (EPM-Switch-Off) realisiert, der in der inkompressiblen pseudo-homogenen Impulsbilanz einen vom Phasenanteil abhängigen Inhibitionsterm vorsieht. Entgegen bisheriger Veröffentlichungen erfolgt die Modellierung des PCM nicht-adiabat und mit einer direkten energetischen Kopplung mit den dynamischen Sorptionsprozessen im Adsorberfestbett. Dieser Modellansatz ermöglicht es eine simultane orts- und zeitabhängige Simulation einer thermischen Adsorberoptimierung mittels eines Latentwärmespeichers durchzuführen.

Die Bewertung der Kraftstoffdampfproduktion im Tank wurde am Beispiel unterschiedlicher Tankatmungsprüfungen (Diurnal-Phase) als Teil gesetzlicher SHED-Tests für die Typisierung von PKW-Adsorbern durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass in allen untersuchten Prüfzyklen innerhalb der Diurnal-Phase eine reine Verdunstung des flüssigen Kraftstoffes stattfindet. Ferner wurde der Einfluss des Füllstandes im Tank erschlossen, mit dem Ergebnis, dass dieser einen signifikanten Einfluss auf die Kraftstoffdampfmenge besitzt. Mit einer Erhöhung des Füllstandes von bspw. 40 % auf 90 % lässt sich die Kraftstoffverdampfung in den betrachteten gesetzlichen Tankatmungsprüfungen um über 33 % reduzieren. Das Kraftstoffverdampfungsmodell ermöglicht, durch die freie Zusammenstellung der Kraftstoffzusammensetzung aus der erstellten thermodynamischen Stoffdatenbank, die Variation der Tankgeometrie, des Füllstandes sowie des anliegenden Temperaturprofils im Tank, eine Berechnung der Kraftstoffdampfmenge sowie die Identifikation des Siedebeginns für unterschiedliche Tankentlüftungssysteme und Betriebszustände.

Mit dem Adsorbermodell lassen sich umfassende Aussagen über das Ad- und Desorptionsverhalten und die Wärme- und Stoffprozesse im Adsorber tätigen. Die höchsten Temperaturen und gleichzeitig niedrigsten Adsorbensbeladungen wurden während der Beladungsprozesse in der Mitte der einzelnen Festbetten lokalisiert. Hingegen zeigten sich an den Randbereichen jeweils die geringsten Temperaturen und das höchste Beladungsniveau. In Bereichen niedriger Temperatur wird gemäß der Sorptionsisothermen die exotherme Adsorption begünstigt und damit die Beladungsfront an diesen Stellen verlangsamt. Infolgedessen weisen die Randbereiche eine höhere Beladung gegenüber der Festbettmitte auf. Auf Grund der zentralen Einströmung des Kraftstoffdampfgemisches in die Mitte des Festbettes kommt es in diesen Gebieten örtlich gesehen zu einer höheren Adsorptivkonzentration, sodass an diesen Stellen mehr adsorbiert werden kann und folglich die Temperatur stärker ansteigt. Aus der Auswertung des Beladungsverhaltens lassen sich die Randeffekte in porösen Adsorbenschüttungen aufzeigen, die eine wesentliche Rolle im Durchbruchverhalten des Adsorbers spielen. In Randbereichen des Festbettes ist der Strömungswiderstand infolge der geringeren Bettporosität vergleichsweise klein. Diese Eigenschaft führt am Rand des Festbettes zu einer Beschleunigung des Fluidmassenstroms. Es wurde durch eine Variation der Festbettgeometrie gezeigt, dass sich mit zunehmender Breite und Länge einer Sorptionskammer die Randeffekte erhöhen. Dabei kann das Strömungs- und folglich das Beladungsprofil von einer zunächst in der Festbettmitte vorauseilenden Beladungsfront in eine im Randbereich zunehmenden Strömungs- und Beladungscharakteristik wechseln. Anhand des vorliegenden Adsorbermodells ist es somit möglich, mittels einer Variation der Breite, Länge sowie Anzahl der Sorptionskammern, das Beladungsverhalten und damit die Aufnahmekapazität des Adsorbers zu optimieren. Ferner konnte anhand der Auswertung von Desorptionsprozessen eine starke Abhängigkeit der Desorptionsmenge von der Temperatur und Vorbeladung der Adsorbenschüttung festgestellt werden. Hohe Festbetttemperaturen begünstigen den endothermen Desorptionsprozess. Um Bereiche niedriger Beladung regenerieren zu können, muss infolge der zunehmenden Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung mit abnehmender Schichtdicke wesentlich mehr Energie zum Lösen der Adsorptiv-Moleküle von der Adsorbensoberfläche aufgebracht werden. Entsprechend nimmt die Desorptionsfähigkeit mit geringerer Adsorbensbeladung ab.

Das Potenzial für die thermische Adsorberoptimierung durch den Einsatz von Latentwärmespeichern konnte erfolgreich belegt werden. Während des exothermen Beladungsvorgangs im Adsorber schmilzt das darin integrierte PCM auf und kühlt somit die umliegenden Festbetten ab. Auf der anderen Seite bewirkt die endotherme Regeneration des Adsorbers eine Erstarrung des Latentwärmespeichers, der wiederum die latente Wärme in die angrenzenden Festbetten abgibt und diese folglich erwärmt. Am Beispiel der Simulation verschiedener SHED-Tests konnte die Ad- und Desorptionsfähigkeit und damit die AKZ des Adsorbers für anwendungsrelevante Betriebsbedingungen in PKW-Adsorbern um ca. 14 – 19 % erhöht werden. Anhand einer Sensitivitätsanalyse bzgl. einer Variation der PCM-Menge konnte dargelegt werden, dass der thermische Effekt des Latentwärmespeichers für die Effizienzsteigerung im Adsorptionsverhalten stärker ausgeprägt ist, als der einer Erhöhung der Adsorbensmenge und damit des chemischen Speichers. Selbst durch das Ersetzen der Adsorbenschüttung mit PCM von etwa 9,4 % ließ sich der Gesamt-Durchbruch im Adsorber signifikant verzögern und folglich die AKZ um etwa 11 % erhöhen. Eine weitere elementare Erkenntnis ergab sich aus der Variation des PCM-Schmelzbereiches. Trotz eines bereits vor der Beladungsphase vollständig aufgeschmolzenen PCM konnte die Adsorptionsfähigkeit um mehr als 11 % verbessert werden. Auf Grund der Konvektionsströmung innerhalb des PCM wird Wärme von der heißen Beladungsfront in Bereiche des Adsorbers mit einer niedrigeren Temperatur abtransportiert. Demzufolge bewirkt allein der konvektive Wärmetransport im PCM einen Kühleffekt des exothermen

Adsorptionsprozesses und damit eine deutliche Erhöhung der AKZ. Dies ist ein entscheidender Vorteil der makroverkapselten PCM-Ausführung gegenüber mikroverkapselten Latentwärmespeichern, die vorwiegend in die Adsorbensschüttung eingebracht werden und nicht untereinander konvektiv Wärme austauschen können. In Bezug auf die Effizienzsteigerung im Desorptionsprozess lässt sich für kurze Regenerationsphasen ein PCM mit hohem Schmelzpunkt empfehlen, in denen die Festbetten bedingt durch die kurze endotherme Desorption nur geringfügig abkühlen. Dies gilt in umgekehrter Weise für lange Regenerationszyklen. Das thermische Optimierungspotenzial des Sorptionsverhaltens durch PCM wurde abschließend für den gesamten Verlauf anwendungsrelevanter SHED-Tests der EU/ECE- und CARB-Gesetzgebung überprüft. Der gewünschte Effekt einer Adsorbentemperierung mit Latentwärmespeichern ließ sich selbst in der kritischen Tankatmungsprüfung bestätigen, in der keine Regeneration des Adsorbers durch den Fahrbetrieb des Fahrzeuges mehr möglich ist. Dabei konnten bspw. während der Aufheizphasen des TES durch die Verwendung von PCM die Festbetttemperaturen in beiden Prüfzyklen zwischen $4 - 5^{\circ}\text{C}$ und damit um etwa $12 - 14\%$ abgesenkt werden.

Es konnte in allen numerischen Simulationsstudien bestätigt werden, dass sich mit einem Latentwärmespeicher nicht nur die Beladungs-, sondern auch die Regenerationsfähigkeit im Adsorber signifikant erhöhen lässt. Hiermit ist es entgegen bisheriger PKW-Adsorbertechnologien möglich, ohne Regelung und externe Energiezufuhr durch das Fahrzeug die AKZ im Adsorber zu erhöhen. Hierdurch kann ein wesentlicher Beitrag zur Emissionsreduzierung gewährleistet werden. Gleichzeitig lässt sich mit dem entwickelten effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodell für unterschiedliche Betriebsbedingungen und Anforderungen an das TES die Kraftstoffdampfnachbehandlung im Adsorber optimieren. Das hergeleitete Adsorbermodell bietet die Grundlage für eine Modellerweiterung auf dreidimensionale und somit komplexere Adsorbergeometrien, in denen 3D-Effekte das Sorptionsverhalten beeinflussen. Zudem könnte zukünftig die untersuchte Einkomponentensorption auf eine Sorption von mehreren Adsorptiven erweitert werden. Dazu sind neue Gleichgewichtsmessungen und erweiterte Modellansätzen für die Sorptionsisothermen von Mehrkomponentensystemen durchzuführen bzw. zu ermitteln. Für hohe Volumenströme von mehr als 5 l min^{-1} im Adsorber, wie sie in Regenerationszyklen durchaus auftreten, wurde eine Modelllimitierung festgestellt. In diesem Fall stößt die Approximation der Sorptionskinetik durch den verwendeten erweiterten LDF-Ansatz, ausgehend von einer mittleren Partikelbeladung, an ihre Grenzen. Hierbei ist die Abbildung des Stofftransportes im Partikel durch eine örtlich und zeitlich aufgelöste Partikelbeladung anhand eines Partikel-Diffusionsmodells zu empfehlen. Ferner konnte der latente Phasenübergang in PCM zwar aus theoretischer Sicht verifiziert werden, dennoch ist es zweckmäßig in weiterführenden Arbeiten das dazugehörige Realverhalten durch eine Hardware-Validierung zu bestätigen.

A

Fundamentale Beziehungen der Thermodynamik

Nachstehend werden die fundamentalen Ansätze der Thermodynamik vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit für die Entwicklung des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells relevant sind.

A.1 Zustandsänderung thermodynamischer Systeme

Die Grundlage der Modellierung thermodynamischer Systeme ist die Anwendung der thermodynamischen Hauptsätze in definierten Bilanzsystemen. In Abb. A.1 sind hierzu zwei fundamentale Bilanzsysteme der Thermodynamik schematisch dargestellt.

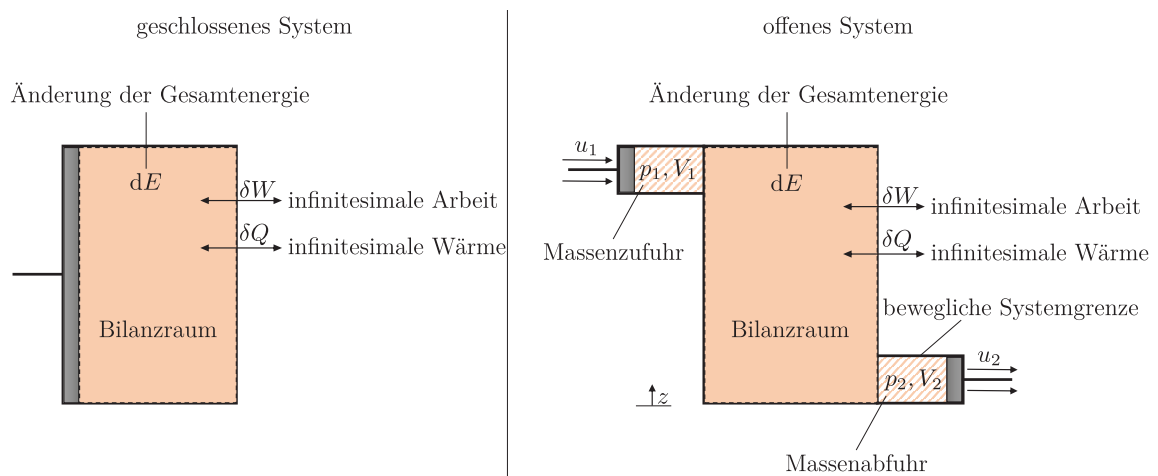


Abbildung A.1: Schematische Darstellung einer Zustandsänderung im geschlossenem (links) und offenen (rechts) thermodynamischen Bilanzsystem.

Zunächst wird eine Zustandsänderung in einem geschlossenen System betrachtet. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt den Zusammenhang zwischen der Gesamtenergie eines zu bilanzierenden Systems E [J] und der darauf einwirkenden externen Energieformen. Der Energieaustausch mit der Umgebung des Bilanzraums erfolgt entweder durch die Prozessgrößen der mechanischen Arbeit W [J] oder der durch Temperaturunterschiede hervorgerufenen Wärme Q [J]. Dabei kann sich die Systemenergie während des Übergangs eines Referenzzustandes in einen neuen Zustand ändern, jedoch weder vernichtet noch gewonnen werden. Eine infinitesimale Änderung der Arbeit δW und Wärme δQ bewirkt eine Zustandsänderung der gesamten Energie im System zu

$$dE = \delta W + \delta Q. \quad (\text{A.1})$$

Die Systemenergie teilt sich im Allgemeinen in die innere Energie U [J], die potenzielle Energie E_{pot} sowie kinetische Energie E_{kin} nach

$$E = U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} \quad (\text{A.2})$$

auf, wobei im ruhenden System lediglich die innere Energieform erhalten bleibt. In dem Fall gilt $E = U$. Für die Änderung der kinetischen Energie gilt

$$dE_{\text{kin}} = d\left(\rho V \frac{u^2}{2}\right) \quad (\text{A.3})$$

und für die potenzielle Energieänderung

$$dE_{\text{pot}} = d(\rho V g z). \quad (\text{A.4})$$

Darin ist ρ [kg m⁻³] die Dichte, V [m³] das dazugehörige Volumen und u [m s⁻¹] die entsprechende Geschwindigkeit. In der potenziellen Energie sind zudem die Höhenkoordinate z [m] und die Erdbeschleunigung g [m s⁻²] enthalten. In einem geschlossenen System kann δW durch Verschieben des Kolbens im Bilanzraum in Form einer infinitesimalen Volumenänderungsarbeit δW_{vol} , einer infinitesimalen irreversiblen Dissipationsarbeit δW_{diss} sowie der aufzubringenden infinitesimalen kinetischen δW_{kin} (vgl. Gl. (A.3)) und potenziellen Arbeit δW_{kin} (vgl. Gl. (A.4)) verrichtet werden:

$$\delta W = \delta W_{\text{vol}} + \delta W_{\text{diss}} + \delta W_{\text{kin}} + \delta W_{\text{pot}} \quad (\text{A.5})$$

Hierbei ist die infinitesimale Volumenarbeit mit

$$\delta W_{\text{vol}} = -p dV \quad (\text{A.6})$$

als Produkt des Systemdruckes p [Pa] mit der dazugehörigen Volumenänderung definiert. Durch Einsetzen der Gl. (A.2) - (A.6) in Gl. A.1 erhält man die Energiebilanz eines geschlossenen Systems zu

$$d\left(U + \rho V \left(\frac{u^2}{2} + g z\right)\right) = -p dV + \delta W_{\text{diss}} + d\left(\rho V \left(\frac{u^2}{2} + g z\right)\right) + \delta Q. \quad (\text{A.7})$$

Ferner wird die Änderung der Wärme nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik als Funktion der Entropie S [J K⁻¹] mit

$$\delta Q = T dS \quad (\text{A.8})$$

definiert. Durch Kombination des zweiten Hauptsatzes aus Gl. (A.8) mit Gl. (A.7) ergibt sich daraus

die Energiebilanz eines geschlossenen thermodynamischen Systems zu

$$\boxed{d \left(U + \rho V \left(\frac{u^2}{2} + gz \right) \right) = -p dV + \delta W_{\text{diss}} + d \left(\rho V \left(\frac{u^2}{2} + gz \right) \right) + T dS}. \quad (\text{A.9})$$

Diese Beziehung stellt die Basis für die thermodynamischen Fundamentalgleichungen dar. Im ruhenden reversiblen System vereinfacht sich Gl. (A.9) zu

$$dU = -p dV + T dS. \quad (\text{A.10})$$

Die Energiebilanz eines offenen Systems lässt sich auf Basis des geschlossenen Systems herleiten. Dazu werden die Systemgrenzen wie in Abb. A.1 illustriert als massendurchlässige Grenzen angesehen. Dabei wird durch eine Verdichtung oder Expansion des Kolbens eine gewisse Masse im Kontrollvolumen ausgetauscht. Die dazu benötigte Energie wird als Verschiebearbeit pV bezeichnet [306]. Gleichzeitig beinhaltet die infinitesimale mechanische Arbeit im Gegensatz zu Gl. (A.5) anstatt der Volumenänderungsarbeit in dem Fall die technischen Arbeit δW_{tech} :

$$\delta W = \delta W_{\text{tech}} + \delta W_{\text{diss}} + \delta W_{\text{kin}} + \delta W_{\text{pot}} \quad (\text{A.11})$$

Die technische Arbeit wird definiert mit

$$\delta W_{\text{tech}} = V dp \quad (\text{A.12})$$

zusammen. Damit folgt nach einer Substitution der inneren Energie in Gl. (A.9) durch die thermodynamische Definition der Enthalpie mit $H = U + pV$ und der Produktregel mit der Verschiebearbeit $d(pV) = p dV + V dp$ die Energiebilanz eines offenen Systems im stationären Fall zu

$$\boxed{d \left(H + \rho V \left(\frac{u^2}{2} + gz \right) \right) = V dp + \delta W_{\text{diss}} + d \left(\rho V \left(\frac{u^2}{2} + gz \right) \right) + T dS}. \quad (\text{A.13})$$

Für ein stationäres, reversibles, ruhendes offenes System ergibt sich diese Energiebilanz vereinfacht zu

$$dH = V dp + T dS. \quad (\text{A.14})$$

Bei einer transienten Zustandsänderung im offenen System ist es erforderlich, anstatt der einzelnen Energieformen die dazugehörigen Energieströme zu bilanzieren [150, 306]. In dem Fall ergibt sich ausgehend von Gl. (A.13) die Beziehung

$$d \left(\dot{H} + \rho \dot{V} \left(\frac{u^2}{2} + gz \right) \right) = \dot{V} dp + \delta \dot{W}_{\text{diss}} + d \left(\rho \dot{V} \left(\frac{u^2}{2} + gz \right) \right) + T d\dot{S} \quad (\text{A.15})$$

bzw. im reversiblen ruhenden System nach Gl. (A.14) die Form

$$d\dot{H} = \dot{V} dp + T d\dot{S}. \quad (\text{A.16})$$

An der Stelle werden im instationären Fall die entsprechenden Energieströme \dot{H} [W], \dot{W}_{diss} [W], der Volumenstrom \dot{V} [m³ s⁻¹] sowie der Entropiestrom \dot{S} [W K⁻¹] eingesetzt.

A.2 Fundamentalgleichungen und kalorische EOS

Ein thermodynamisches System kann durch eine Fundamentalgleichung eindeutig bestimmt werden. Aus einer Fundamentalgleichung lassen sich alle intensiven und extensiven Größen eines thermodynamischen Systems ableiten. Die kalorische Zustandsgröße $U(S, V, \mathbf{N})$ gibt die innere Energie eines thermodynamischen Systems wieder und ist von der Entropie sowie dem Volumen abhängig, wobei in offenen Mehrstoffsystemen auch eine Abhängigkeit der Stoffmenge aller Komponenten mit $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_K]$ besteht – vgl. Kap. A.1 und [148, 149]. Folglich lässt sich das totale Differenzial der inneren Energie – auch *Gibbs'sche* Potenzialfunktion genannt – mit

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j} dV + \sum_{i=1}^{N_K} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{A.17})$$

ausdrücken. Nach einem Koeffizientenvergleich der Gl. (A.10) mit Gl. (A.17) ergeben sich die allgemein gültigen thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j} = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j} = -p. \quad (\text{A.18})$$

Zudem wird die stoffliche Änderung der inneren Energie bei konstanter Entropie und Volumen in der Gemischthermodynamik als chemisches Potenzial bezeichnet und ist als

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{A.19})$$

definiert. Mit einer Substitution der Terme auf der rechten Seite der Gl. (A.17) mit den thermodynamischen Beziehungen aus Gl. (A.18) und Gl. (A.19) folgt daraus die *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^{N_K} \mu_i dN_i. \quad (\text{A.20})$$

Ausgehend von der *Gibbs'schen* Fundamentalgleichung lassen sich alle weiteren Fundamentalgleichungen ableiten. Diese ist von rein extensiven Größen wie der Entropie, dem Volumen und der Stoffmenge abhängig. Für die Bestimmung der intensiven Größen der Temperatur, des Druckes oder des chemischen Potentials müssen die dazugehörigen extensiven Größen experimentell ermittelt werden. Eine Messung dieser Größen erweist sich als sehr schwierig bzw. teilweise nicht realisierbar. Infolgedessen ist es von Vorteil Fundamentalgleichungen zu konstruieren, die von den leicht messbaren intensiven Größen abhängen. Hierzu sind in der Thermodynamik neben der inneren Energie folgende zusätzliche kalorische Zustandsgrößen definiert:

- Enthalpie $H = U + pV$ [J]
- Freie Energie (*Helmholtz*-Energie) $F = U - TS$ [J]
- Freie Enthalpie (*Gibbs*-Energie) $G = H - TS$ [J]

Durch das Einsetzen der einzelnen kalorischen Zustandsgrößen in die *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung aus Gl. (A.20) und das totale Differenzial der *Gibbs'schen* Potenzialfunktion aus Gl. (A.17),

können die weiteren Fundamentalgleichungen hergeleitet werden. So z. B. ergibt sich mit $U = H - pV$ die *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung der Enthalpie zu

$$d(H - pV) = TdS - p dV + \sum_{i=1}^{N_K} \mu_i dN_i \quad (\text{A.21})$$

$$dH - p dV - V dp = TdS - p dV + \sum_{i=1}^{N_K} \mu_i dN_i \quad (\text{A.22})$$

$$dH = TdS + V dp + \sum_{i=1}^{N_K} \mu_i dN_i. \quad (\text{A.23})$$

Nach einem Koeffizientenvergleich der *Gibbs'schen* Fundamentalgleichung der Enthalpie aus Gl. (A.23) mit der Enthalpiebilanz für Reinstoffe aus Gl. (A.14) folgt daraus das totale Differenzial der Enthalpie für Mehrkomponentensysteme zu

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N_j}}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{p, N_j}}_V dp + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p, S, N_{j \neq i}}}_{\mu_i} dN_i. \quad (\text{A.24})$$

Die Enthalpie $H(S, p, \mathbf{N})$ ist abhängig von der Entropie, dem Druck sowie dem chemischen Potenzial. Führt man die vorgestellten Transformationen in analoger Weise für die restlichen kalorischen Zustandsgrößen durch, so ergibt sich bspw. das totale Differenzial der freien Energie $F(T, V, \mathbf{N})$ aus

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_j}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_j}}_{-p} dV + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_{j \neq i}}}_{\mu_i} dN_i \quad (\text{A.25})$$

und das totale Differenzial der freien Enthalpie (*Gibbs-Energie*) $G(T, p, \mathbf{N})$ zu

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_j}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_j}}_V dp + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}}}_{\mu_i} dN_i. \quad (\text{A.26})$$

In der Thermodynamik ist es oftmals vorteilhaft die innere Energie in Abhängigkeit von der Temperatur anstatt der Entropie zu formulieren. Dazu ist es notwendig in der dazugehörigen Fundamentalgleichung die Entropie durch eine Funktion der Temperatur zu substituieren. Wie in Gl. (A.25) gezeigt, lässt sich die Entropie als Änderung der freien Energie nach der Temperatur berechnen. Da die freie Energie $F(T, V, \mathbf{N})$ von der Temperatur, dem Volumen und der Stoffmenge abhängig ist, gilt diese Abhängigkeit ebenfalls für die Entropie. Dadurch ergibt sich das totale Differenzial der Entropie $S(T, V, \mathbf{N})$ zu

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_j} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_j} dV + \sum_{i=1}^{N_K} \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_{j \neq i}} dN_i. \quad (\text{A.27})$$

Bei konstantem Volumen und konstanter Stoffmenge folgt aus der obigen Beziehung

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_j} dT. \quad (\text{A.28})$$

Mit Einsetzen der Änderung der Entropie dS aus Gl. (A.28) in Gl. (A.20) lässt sich die Entropie eliminieren und es folgt eine EOS der inneren Energie $U(T, V, \mathbf{N})$ zu

$$\begin{aligned} dU &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_j} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_j}}_{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_j}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_j} dV + \sum_{i=1}^{N_K} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_{j \neq i}} dN_i \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_j}}_{:=A_u} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_j}}_{:=B_u} dV + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_{j \neq i}}}_{:=C_u} dN_i. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Die dabei substituierten Terme A_u, B_u, C_u können ferner in bekannte thermodynamische Beziehungen umformuliert werden. Der erste Term entspricht der Definition einer isochoren Wärmekapazität, die sich formal aus der molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen \tilde{c}_V [J mol⁻¹ K⁻¹] und der Molmenge N zusammensetzt:

$$A_u = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_j} = N \tilde{c}_V \quad (\text{A.30})$$

Der zweite Term kann durch Anwendung der kalorischen EOS von $U = F + TS$ unter Einbezug der *Maxwell'schen* Beziehungen [149] in einen Ausdruck mit einem thermischen Druckexpansionskoeffizienten β_p [K⁻¹] überführt werden zu

$$B_u = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_j} = \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, N_j}}_{=-p} + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_j}}_{=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_j}} = -p + T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_j}}_{\beta_p p} = -p(1 - \beta_p T). \quad (\text{A.31})$$

Der letzte Term entspricht der partiellen molaren inneren Energie \tilde{U}_i [J mol⁻¹] mit

$$C_u = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_{j \neq i}} = \tilde{U}_i. \quad (\text{A.32})$$

Durch Einsetzen der Terme aus den Ausdrücken der Gl. (A.30) – (A.32) in Gl. (A.29) resultiert daraus die kalorische EOS der inneren Energie in molarer Form $U(T, V, \mathbf{N})$ zu

$$dU = (M \tilde{c}_V) dT - p(1 - \beta_p T) dV + \sum_{i=1}^{N_K} \tilde{U}_i dN_i, \quad (\text{A.33})$$

bzw. in der Massenform $U(T, V, \mathbf{M})$ mit der Masse $M = \tilde{M}N$ [kg] und der spezifischen isochoren Wärmekapazität \tilde{c}_V [J kg⁻¹ K⁻¹] sowie der partiellen spezifischen inneren Energie u_i [J kg⁻¹] zu

$$\boxed{dU = (M \tilde{c}_V) dT - p(1 - \beta_p T) dV + \sum_{i=1}^{N_K} u_i dM_i}. \quad (\text{A.34})$$

Analog zu der inneren Energie ergibt sich durch Eliminierung der Entropie in der Fundamental-

gleichung der Enthalpie aus Gl. (A.24) die kalorische EOS der Enthalpie $H(T, p, \mathbf{N})$ zu

$$\begin{aligned} dH &= \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N_j} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, N_j}}_{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, N_j}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, N_j} dp + \sum_{i=1}^{N_K} \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p, T, N_{j \neq i}} dN_i \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, N_j}}_{:=A_h} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, N_j}}_{:=B_h} dp + \sum_{i=1}^{N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p, T, N_{j \neq i}}}_{:=C_h} dN_i. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Auch hier können die einzelnen Substitutionen A_h, B_h, C_h in bekannte thermodynamische Formen umgeschrieben werden. Dabei entspricht der erste Term dem Produkt aus der molaren isobaren Wärmekapazität \tilde{c}_p [J (molK)⁻¹] mit der dazugehörigen Molmenge mit

$$A_h = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, N_j} = N \tilde{c}_p. \quad (\text{A.36})$$

Anhand der kalorischen EOS $H = G + TS$ sowie der Verwendung der *Maxwell'schen* Beziehungen [149] ergibt sich mit der Definition des thermischen Volumenexpansionskoeffizienten β_V [K⁻¹] der zweite Term zu

$$B_h = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, N_j} = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_j}}_{=V} + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_j}}_{=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_j}} = V - T \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_j}}_{\beta_V V} = V (1 - \beta_V T). \quad (\text{A.37})$$

Der dritte Term C_h entspricht dabei der partiellen molaren Enthalpie \tilde{H}_i [J kg⁻¹] mit

$$C_h = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p, T, N_{j \neq i}} = \tilde{H}_i. \quad (\text{A.38})$$

Die Zusammenführung der Gleichungen (A.36) – (A.38) mit Gl. (A.35) ergibt die kalorische EOS der Enthalpie in molarer Form $H(T, p, \mathbf{N})$ zu

$$dH = (M \tilde{c}_p) dT + V (1 - \beta_V T) dp + \sum_{i=1}^{N_K} \tilde{H}_i dN_i, \quad (\text{A.39})$$

oder als Funktion der Masse geschrieben mit $H(T, p, \mathbf{M})$ und der spezifischen isobaren Wärmekapazität \tilde{c}_p [J kg⁻¹ K⁻¹] sowie der partiellen spezifischen Enthalpie h_i [J kg⁻¹] als

$$\boxed{dH = (M \tilde{c}_p) dT + V (1 - \beta_V T) dp + \sum_{i=1}^{N_K} h_i dM_i}. \quad (\text{A.40})$$

Anders als die Fundamentalgleichungen enthalten kalorischen EOS wie $U(T, V, \mathbf{N})$ und $H(T, p, \mathbf{N})$ keine vollständigen Informationen über den thermodynamischen Zustand eines Systems und können demnach nicht als diese bezeichnet werden [148, 149].

A.3 Chemisches Potenzial

Das chemische Potenzial ist eine intensive thermodynamische Größe und stellt einen fundamentalen Parameter zur Berechnung von Phasengleichgewichten für Mehrstoffsysteme dar. Es beschreibt die Änderung der Systemenergie eines thermodynamischen Systems, die sich durch den stofflichen Austausch des zu bilanzierenden Systems und dessen Umgebung einstellt. Um die Bedingung des stofflichen Gleichgewichts einzuhalten ist es erforderlich, dass die chemischen Potenziale beider Phasen gleich sind. Wie bereits in Abschnitt A.2 gezeigt, ist das chemische Potenzial definiert als die Änderung der *Gibbs*-Energie nach der Stoffmenge zu

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} = \tilde{G}_i = \tilde{H}_i - T\tilde{S}_i, \quad (\text{A.41})$$

wobei darin die partiellen molaren Ableitungen der *Gibbs*-Energie \tilde{G}_i [J mol⁻¹], der Enthalpie \tilde{H}_i [J mol⁻¹] sowie der Entropie \tilde{S}_i [J mol⁻¹ K⁻¹] wiedergeben. Analog dazu lässt sich für Reinstoffe („*“) das chemische Potenzial mit

$$\mu_i^* = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{i=1}} = \tilde{G}_i^* = \tilde{H}_i^* - T\tilde{S}_i^* \quad (\text{A.42})$$

ausdrücken. Die chemischen Potenziale können auf zwei unterschiedliche Wege hergeleitet werden. Zum einen ausgehend von dem Referenzzustand idealer Gase und zum anderen durch den Referenzzustand einer idealen Mischung [151, 152]. Beide Berechnungsansätze werden nachfolgend vorgestellt.

A.3.1 Chemisches Potenzial aus Referenzzustand idealer Gase

Der Ansatz des Referenzzustandes idealer Gase eignet sich besonders zur Beschreibung von Gasphasen. Aus der *Gibbs'schen* Fundamentalgleichung der Enthalpie nach Gl. (A.23) folgt für die molare Reinstoffenthalpie der Ausdruck

$$d\tilde{H}_i^* = Td\tilde{S}_i^* + \tilde{V}_i^*dp. \quad (\text{A.43})$$

Zudem ergibt sich für Reinstoffe idealer Gase das partielle molare Volumen zu

$$pV = N\tilde{R}T \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} = \tilde{V}_i^* = \frac{\tilde{R}T}{p}. \quad (\text{A.44})$$

Da bei idealen Gasen die molare Reinstoffenthalpie gemäß der kalorischen EOS aus Gl. (A.40) nur von der Temperatur abhängig ist, ergibt sich mit $d\tilde{H}_i^* = \tilde{c}_{p,i}^*dT$, nach einer isothermen Integration der Entropie ausgehend vom Referenzzustand „0“ und dem partiellen molaren Volumen aus Gl. (A.44) die molare Reinstoffentropie zu

$$\tilde{c}_{p,i}^*dT = Td\tilde{S}_i^* + \frac{\tilde{R}T}{p}dp \quad \xrightarrow[\text{vom Zustand 0}]{\text{isotherme Integration}} \quad \tilde{S}_i^*(p, T) = \tilde{S}_i^*(p^0, T) - \tilde{R} \ln \left(\frac{p}{p^0} \right). \quad (\text{A.45})$$

Hiermit lässt sich das chemische Reinstoffpotenzial aus Gl. (A.45) für ideale Gase wie folgt schreiben:

$$\mu_i^{*,\text{IG}}(p, T) = \underbrace{\tilde{H}_i^*(T) - T\tilde{S}_i^*(p^0, T)}_{\mu_i^{*,\text{IG}}(p^0, T)} + \tilde{R}T \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{A.46})$$

Für einzelne Komponenten einer Mischung idealer Gase ist es erforderlich, in Gl. (A.46) den Gesamtdruck durch den Partialdruck p_i [Pa] zu ersetzen:

$$\mu_i^{\text{IG}}(p, T) = \mu_i^{\text{IG}}(p^0, T) + \tilde{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad (\text{A.47})$$

Zur Herleitung des chemischen Potenzials realer Gase kann der Referenzzustand idealer Gase genutzt werden. Die Abweichung des Realverhaltens von dem eines idealen Gases wird mit der sog. „Fugazität“ f_i [Pa] nach *Lewis* [155] beschrieben, die einen fiktiven Druck wiedergibt – siehe dazu auch [148, 149, 151]. Für reale Gase wird der Partialdruck mit der Fugazität ersetzt und das chemische Potenzial lautet schließlich

$$\boxed{\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln\left(\frac{f_i}{p^0}\right)}, \quad (\text{A.48})$$

bzw. für Reinstoffe realer Gase auch

$$\mu_i^*(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln\left(\frac{f_i^*}{p^0}\right). \quad (\text{A.49})$$

Der Unterschied zwischen dem Druck und der Fugazität, wird mit dem sog. „Fugazitätskoeffizienten“ φ_i [–] durch die Beziehung

$$\boxed{f_i = \varphi_i p_i}, \quad (\text{A.50})$$

bzw. für Reinstoffe mit

$$f_i^* = \varphi_i^* p \quad (\text{A.51})$$

beschrieben.

A.3.2 Chemisches Potenzial aus Referenzzustand idealer Mischungen

Das chemische Potenzial realer Fluidgemische kann alternativ zum Referenzzustand idealer Gase über den Referenzzustand einer idealen Mischung berechnet werden. Dieser ist besonders zur Beschreibung von Flüssigkeitsphasen geeignet, da hierbei die Mischungseffekte auf Grund der vergleichsweise hohen Molekularwechselwirkungen dominant sind. Der Unterschied beider Ansätze liegt darin, dass sich beim Referenzzustand idealer Gase alle Komponenten wie ideale Gase verhalten und die Abweichung zu realen Fluiden über die Einführung der Fugazität berücksichtigt wird. Im Gegensatz dazu wird im Ansatz des Referenzzustandes idealer Mischungen angenommen, dass sich alle Komponenten wie reale Fluide verhalten und sich wie ideale Gase mischen lassen [152]. Für diesen Berechnungsansatz wird in der Gemischthermodynamik eine weitere Hilfsgröße eingeführt,

die nach *Lewis* [155] als sog. „Aktivität“ a_i [–] bezeichnet wird:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} = \tilde{x}_i \underbrace{\frac{\varphi_i}{\varphi_i^*}}_{\gamma_i} = \tilde{x}_i \gamma_i \quad (\text{A.52})$$

Dieser Parameter stellt den Quotienten der Fugazität zur Reinstofffugazität dar und kann durch die Einführung des Aktivitätskoeffizienten γ_i [–] und eines Molanteils für bspw. eine Flüssigkeit mit \tilde{x}_i [–] beschrieben werden. Der Aktivitätskoeffizient ist in idealen Gemischen Eins und gibt die Abweichung realer Gemische zur idealen Mischung wieder. Aus Gl.(A.49) ergibt sich zusammen mit der Beziehung aus Gl. (A.52) das chemische Reinstoffpotenzial zu

$$\mu_i^*(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{\varphi_i^* p}{p^0} \right). \quad (\text{A.53})$$

In gleicher Weise ergeben sich für das chemische Potenzial realer Gemische

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{\varphi_i p_i}{p^0} \right) \quad (\text{A.54})$$

bzw.

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{\varphi_i^* \gamma_i p_i}{p^0} \right) \quad (\text{A.55})$$

und schließlich mit der Definition des Partialdruckes $p_i = \tilde{x}_i p$ [Pa]

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{\varphi_i^* \gamma_i \tilde{x}_i p}{p^0} \right). \quad (\text{A.56})$$

Angesichts der obigen Formel kann durch zusätzliche mathematische Operationen das chemische Potenzial realer Gemische in ein chemisches Potenzial idealer Mischungen (Index: „IM“) und einer sog. Exzessgröße (Index: „E“) umformuliert werden:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{\varphi_i^* p}{p^0} \right) + \tilde{R}T \ln (\tilde{x}_i \gamma_i) \quad (\text{A.57})$$

$$\mu_i(p, T) = \underbrace{\mu_i^*(p^0, T) + \tilde{R}T \ln \left(\frac{\varphi_i^* p}{p^0} \right)}_{\mu_i^*(p, T)} + \tilde{R}T \ln (\tilde{x}_i) + \tilde{R}T \ln (\gamma_i) \quad (\text{A.58})$$

$$\mu_i(p, T) = \underbrace{\mu_i^*(p, T)}_{\mu_i^{\text{IM}}(p, T)} + \underbrace{\tilde{R}T \ln (\gamma_i)}_{\mu_i^{\text{E}}(T, \tilde{\mathbf{x}})} = \mu_i^{\text{IM}}(p, T) + \mu_i^{\text{E}}(T, \tilde{\mathbf{x}}) \quad (\text{A.59})$$

Der Exzessanteil einer thermodynamischen Größe beschreibt dabei die Abweichung einer realen zur idealen Mischung. Aus dem Exzess-Anteil des chemischen Potenzials resultiert durch Einführung der partiellen molaren freien Exzessenthalpie \tilde{G}_i^{E} [J mol^{–1}] abschließend die Bestimmungsgleichung für den Aktivitätskoeffizient, der zur Berechnung des Realverhaltens von Fluiden benötigt wird:

$$\tilde{G}_i^{\text{E}} = \sum_i^{N_K} \mu_i^{\text{E}} \tilde{x}_i = \tilde{R}T \sum_i^{N_K} \ln (\gamma_i) \tilde{x}_i \quad (\text{A.60})$$

A.4 Phasengleichgewicht

Im Gleichgewicht zwischen zwei Phasen (P1, P2) gilt, dass die Änderung der freien Enthalpie im isothermen und isobaren Zustand $(\delta G)_{T,p,N_{j \neq i}}$ eines geschlossenen Systems Null sein muss. Lediglich in diesem Fall befindet sich das thermodynamische System in einem stabilen Gleichgewichtszustand [148, 149]. Jede infinitesimale Auslenkung des Gleichgewichtszustandes hat demnach eine Änderung der freien Enthalpie zur Folge. Damit ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung zu

$$(\delta G)_{T,p,N_{j \neq i}} = (\delta G^{P1} + \delta G^{P2})_{T,p,N_{j \neq i}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \rightarrow \quad G^{P1} = G^{P2}. \quad (\text{A.61})$$

Daraus resultiert die Gleichgewichtsbeziehung

$$dG^{P1} = dG^{P2}, \quad (\text{A.62})$$

bzw. durch Einsetzen der freien Enthalpie in die Definitionsgleichung des chemischen Potentials aus Gl. (A.41) zu

$$\boxed{\mu_i^{P1} = \mu_i^{P2}}. \quad (\text{A.63})$$

Für Reinstoffe kann durch Substitution der *Gibbs*-Energien in Gl. (A.62) nach deren Fundamentalggleichung aus Gl. (A.26) die Gleichung

$$-S^{P1,*}dT + V^{P1,*}dp = -S^{P2,*}dT + V^{P2,*}dp \quad (\text{A.64})$$

aufgestellt werden. Mit weiterer Umformung ergibt sich schließlich der Ausdruck

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S^*}{\Delta V^*}. \quad (\text{A.65})$$

Nach Anwendung der *Gibbs*-Energie $G = H - TS$ bzw. der dazugehörigen Differenz mit

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S^* = \frac{\Delta H^*}{T} \quad (\text{A.66})$$

kann zudem die Reinstoffentropie eliminiert werden und es ergibt sich daraus die *Clapeyron*-Beziehung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^*}{T\Delta V^*}. \quad (\text{A.67})$$

Diese Gleichgewichtsbeziehung ist für alle Mehrphasensysteme, bestehend aus Reinstoffen, gültig. Für Mehrphasensysteme aus Gemischen gilt die Gleichgewichtsbeziehung aus Gl. (A.63), da hierbei das chemische Potenzial aus der *Gibbs'schen* Fundamentalggleichung der freien Enthalpie gemäß Gl. (A.26) berücksichtigt werden muss.

B

Einzelkornbilanz von Partikelsystemen

Ausgangspunkt für die Berechnung der Fluidkonzentration und Beladung einer Komponente i innerhalb eines Adsorbenspartikels (P) ist die Einzelkornbilanz, die sich auch einer Komponentenbilanz der Partikel-Fluidphase (PF) sowie der Feststoffphase des Partikels (PS) zusammensetzt. In beiden Phasen kann Masse durch einen darin transportierten Massenstrom akkumuliert werden. Die Einzelkornbilanz ergibt sich nach Anwendung der *Taylor*-Approximation (nach Abbruch des ersten Gliedes) für die Massenstromänderung pro Partikel mit der dazugehörigen Partikelkoordinate ς in allgemeiner Form zu

$$\frac{\partial M_i^P}{\partial t} = \dot{M}_i^P \Big|_{\varsigma} - \dot{M}_i^P \Big|_{\varsigma+\Delta\varsigma} = -\frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[\varsigma^{a_g} \dot{M}_i^P \right] d\varsigma. \quad (\text{B.1})$$

Hierzu wird mit a_g ein Geometriefaktor eingeführt, der für Kugeln den Wert $a_g = 2$ und für Zylinderpartikel $a_g = 1$ annimmt [79, 97]. Die Komponentenmasse im Partikel setzt sich auch einem Anteil der Fluid- und Feststoffphase des Partikels zusammen. Dabei wird üblicherweise als Maß für die Konzentration einer Spezies in der Fluidphase der Fluid-Massenanteil y_i und in der Feststoffphase die Beladung X_i verwendet. Infolgedessen lässt sich die komponentenspezifische Partikelmasse zu

$$M_i^P = M_i^{\text{PF}} + M_i^{\text{PS}} = \left(\rho^{\text{PF}} y_i \varepsilon^P + \underbrace{\rho^{\text{PS}} (1 - \varepsilon^P)}_{\rho^P} X_i \right) V^P = (\rho^{\text{PF}} y_i \varepsilon^P + \rho^P X_i) V^P \quad (\text{B.2})$$

schreiben. Hierbei wird ausgehend von der Definition der Partikelporosität ε^P gemäß Gl. (3.31) die Partikeldichte ρ^P eingeführt. Gleichzeitig kann auf Grund der geringen Volumenausdehnung der Partikelphase (infolge einer Druckänderung) diese als inkompressibel angesehen werden.

Die Akkumulation von M_i^P ergibt sich aus der partiellen Ableitung der Gl. (B.2) nach der Zeit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_i^P}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^{\text{PF}} y_i \varepsilon^P + \rho^P X_i \right) dV^P = \left(\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho^P \underbrace{\frac{\partial X_i}{\partial t}}_{\frac{\partial X_i}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t}} \right) dV^P \\ &= \left[\left(\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P + \rho^P \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right) \frac{\partial y_i}{\partial t} \right] dV^P \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Der Massenstrom ins Partikel kann grundsätzlich in einen konvektiven und diffusiven Massenstrom aufgeteilt werden, wobei die Konvektion im Feststoff auf Grund des festen Mediums entfällt – vgl. Kap. 3.4.3. Bei einer näherungsweise isobaren Sorption, wie es außer für die PSA in den meisten technisch relevanten Sorptionsprozessen gerechtfertigt ist [78, 83, 86, 87], kann zudem die Konvektion im Porenraum vernachlässigt werden. Für die Änderung des Partikelmassenstroms kann nach mehrfacher mathematischer Umformung folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \dot{M}_i^P &= \dot{M}_i^{\text{PF}} + \dot{M}_i^{\text{PS}} \\ &= \left[\underbrace{\dot{M}_{\text{KV},i}^{\text{PF}}}_{\approx 0} + \dot{M}_{\text{D},i}^{\text{PF}} \right] + \left[\underbrace{\dot{M}_{\text{KV},i}^{\text{PS}}}_{=0} + \dot{M}_{\text{D},i}^{\text{PS}} \right] \\ &= \left[-\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P A_\emptyset D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \right] + \left[-\underbrace{\rho^{\text{PS}} (1 - \varepsilon^P)}_{\rho^P} A_\emptyset \mathcal{D}_{\text{SD},i} \underbrace{\frac{\partial X_i}{\partial \varsigma}}_{\frac{\partial X_i}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma}} \right] \\ &= -A_\emptyset \left(\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} + \rho^P \mathcal{D}_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right) \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Die hierbei verwendeten Formulierungen für die jeweiligen Massenströme entsprechen den Modellsätzen zur Stofftransportkinetik aus Kap. 3.4.3.

Mit Einsetzen von \dot{M}_i^P aus Gl. (B.4) in die Komponentenbilanz aus Gl. (B.1) folgt daraus die rechte Seite der Komponentenbilanz mit

$$-\frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[\varsigma^{a_g} \dot{M}_i^P \right] d\varsigma = -\frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[\varsigma^{a_g} \left(\left(\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} + \rho^P \mathcal{D}_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right) \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \right) \right] \underbrace{dV^P}_{A_\emptyset d\varsigma}. \quad (\text{B.5})$$

Nach Einsetzen der Gl. (B.3) und Gl. (B.5) in die Beziehung aus Gl. (B.1) ergibt sich die Einzelkornbilanz für ein infinitesimales Volumenelement ($dV^P \rightarrow 0$) zu

$$\left(\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P + \rho^P \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right) \frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[\varsigma^{a_g} \left(\left(\rho^{\text{PF}} \varepsilon^P D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} + \rho^P \mathcal{D}_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right) \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \right) \right]. \quad (\text{B.6})$$

Diese PDG kann durch Dividieren des linken Klammerausdrucks zu einer typischen Form einer Diffusionsgleichung umgeformt werden, die einen effektiven Partikeldiffusionskoeffizienten $D_i^{\text{P,eff}}$

beinhaltet und sich wie folgt zusammensetzt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial t} &= \frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[\varsigma^{a_g} \left(\underbrace{\left(\frac{\rho^{\text{PF}} \varepsilon^{\text{P}} D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} + \rho^{\text{P}} D_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial y_i}}{\rho^{\text{PF}} \varepsilon^{\text{P}} + \rho^{\text{P}} \frac{\partial X_i}{\partial y_i}} \right)}_{D_i^{\text{P,eff}}} \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\varsigma^{a_g}} \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[\varsigma^{a_g} D_i^{\text{P,eff}} \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Die Einzelkornbilanz lässt sich zudem anhand der Kettenregel der Differenzialrechnung mit

$$\frac{\partial X_i}{\partial \varsigma} = \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial \varsigma} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t} \quad (\text{B.8})$$

anstatt in Form des Massenanteils ebenfalls durch die Beladung ausgedrückt werden. Für den effektiven Partikeldiffusionskoeffizient aus Gl. (B.7) folgt die Beziehung

$$D_i^{\text{P,eff}} = \frac{\varepsilon^{\text{P}} D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} + \frac{\rho^{\text{P}}}{\rho^{\text{PF}}} D_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial y_i}}{\varepsilon^{\text{P}} + \frac{\rho^{\text{P}}}{\rho^{\text{PF}}} \frac{\partial X_i}{\partial y_i}}. \quad (\text{B.9})$$

Darin ist neben dem Poren- und Oberflächendiffusionskoeffizienten zusätzlich die Änderung der Beladung nach dem Fluid-Massenanteil enthalten. Um einen besseren Vergleich der instationären Beladung mit der Gleichgewichtsisothermen durchführen zu können, ist es vorteilhaft anstatt des Fluid-Massenanteils die relative Sättigung $\theta_i = p_i/p_{s,i}$ zu verwenden. Ausgehend von dem idealen Gasgesetz folgt über die Substitution der molaren Fluidichte bzw. Fluidkonzentration $\tilde{\rho}_i^{\text{PF}}$ der Fluid-Massenanteil zu

$$y_i = \tilde{\rho}_i^{\text{PF}} \frac{\tilde{M}_i}{\rho^{\text{PF}}} = \frac{p_i}{\tilde{R}T} \frac{\tilde{M}_i}{\rho^{\text{PF}}} = \frac{\theta_i}{\rho^{\text{PF}}} \underbrace{\frac{p_{s,i} \tilde{M}_i}{\tilde{R}T}}_{\rho_{s,i}} = \theta_i \frac{\rho_{s,i}}{\rho^{\text{PF}}}. \quad (\text{B.10})$$

Damit lässt sich zusammen mit der Sättigungsdichte $\rho_{s,i}$ folgende Beziehung aufstellen:

$$\frac{\partial X_i}{\partial y_i} = \frac{\rho^{\text{PF}}}{\rho_{s,i}} \frac{\partial X_i}{\partial \theta_i} \quad (\text{B.11})$$

Schließlich ergibt sich durch Anwendung des Ausdruckes aus Gl. (B.11) in Gl. (B.9) der effektive Partikeldiffusionskoeffizient abschließend zu:

$$D_i^{\text{P,eff}} = \frac{\varepsilon^{\text{P}} D_{\text{PD},i}^{\text{eff}} + \frac{\rho^{\text{P}}}{\rho_{s,i}} D_{\text{SD},i} \frac{\partial X_i}{\partial \theta_i}}{\varepsilon^{\text{P}} + \frac{\rho^{\text{P}}}{\rho_{s,i}} \frac{\partial X_i}{\partial \theta_i}} \quad (\text{B.12})$$

C

Mathematische Beziehungen zur Mehrphasenbilanzierung

Das vorliegende Kapitel dient dazu, die mathematischen Operationen, die zur Herleitung des effektiven Kraftstoffdampfmanagementmodells aus Kap. 5 verwendet werden, vorzustellen.

C.1 Mathematische Operationen

Die Transformation des allgemeinen dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystems in ein rotationssymmetrisches Koordinatensystem mit zylindrischen Koordinaten ist in Tab. C.1 gezeigt.

Tabelle C.1: Koordinatentransformation kartesischer in zylindrische Koordinaten im drei- und zweidimensionalen Raum.

Beschreibung	Operator	kartesisches System $\in \mathbb{R}^3$	zylindrisches System $\in \mathbb{R}^3$	zylindrisches System $\in \mathbb{R}^2$
Variablenvektor	ψ	$[\psi_x \ \psi_y \ \psi_z]^\top$	$[\psi_r \ \psi_\vartheta \ \psi_z]^\top$	$[\psi_r \ \psi_z]^\top$
Ortsvektor	\mathbf{x}	$[x \ y \ z]^\top$	$[r \ \vartheta \ z]^\top$	$[r \ z]^\top$
Gradient	$\nabla \psi$	$\left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \ \frac{\partial \psi}{\partial y} \ \frac{\partial \psi}{\partial z} \right]^\top$	$\left[\frac{\partial \psi}{\partial r} \ \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \ \frac{\partial \psi}{\partial z} \right]^\top$	$\left[\frac{\partial \psi}{\partial r} \ \frac{\partial \psi}{\partial z} \right]^\top$
Vektorgradient	$\nabla \psi$	$\begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_x}{\partial x} & \frac{\partial \psi_x}{\partial y} & \frac{\partial \psi_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \psi_y}{\partial x} & \frac{\partial \psi_y}{\partial y} & \frac{\partial \psi_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \psi_z}{\partial x} & \frac{\partial \psi_z}{\partial y} & \frac{\partial \psi_z}{\partial z} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi_r)}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_r}{\partial \vartheta} & \frac{\partial \psi_r}{\partial z} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi_\vartheta)}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_\vartheta}{\partial \vartheta} & \frac{\partial \psi_\vartheta}{\partial z} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi_z)}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_z}{\partial \vartheta} & \frac{\partial \psi_z}{\partial z} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi_r)}{\partial r} & \frac{\partial \psi_r}{\partial z} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi_z)}{\partial r} & \frac{\partial \psi_z}{\partial z} \end{pmatrix}$
Divergenz	$\nabla \cdot \psi$	$\frac{\partial \psi_x}{\partial x} + \frac{\partial \psi_y}{\partial y} + \frac{\partial \psi_z}{\partial z}$	$\frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi_z}{\partial z}$	$\frac{\partial \psi_r}{\partial r} + \frac{\psi_r}{r} + \frac{\partial \psi_z}{\partial z}$
Laplace	$\nabla \cdot (\nabla \psi)$	$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$	$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$	$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$

C.2 Bilanzierung von Mehrphasensystemen

Im Folgenden wird eine allgemeine Herangehensweise zur differentiellen Bilanzierung von Mehrphasensystemen gezeigt. Begonnen wird dabei mit der Bilanzierungsmethodik skalarer Erhaltungsgrößen. Darauf aufbauend erfolgt im Nachgang ein Übertrag auf die Bilanzierungsmethodik vektorieller Erhaltungsgrößen.

C.2.1 Bilanzierung skalarer Erhaltungsgrößen

Nachstehend erfolgt durch die Vorstellung der Methodik zur Bilanzierung skalarer Zustandsgrößen in einem infinitesimalen Bilanzelement. Dabei wird von einem fixierten differentiellen Bilanzraum ausgegangen. Für die Bilanzierungsmethodik skalarer Größen einer Phase k eines Mehrphasensystems wird im Folgenden die allgemeine Zustandsgröße Ψ^k [J, kg, m, s] eingeführt, deren zeitliche Änderung einem Strom $\dot{\Psi}^k$ [J, kg, m, s] innerhalb des Bilanzelementes entspricht. Ist als Zustandsvariable die Masse M^k , die Komponentenmasse M_i^k oder die Energie E^k gewählt, so resultiert daraus jeweils eine skalare Erhaltungsgleichung, die alle innerhalb der Phase zu- und abgeführten Flüsse sowie Austauschströme mit benachbarten Phasen im dreidimensionalen Raum berücksichtigt. Die Bilanzierungsmethodik skalarer Größen innerhalb eines Mehrphasensystems ist für ein infinitesimales Volumenelement einer Phase k in Abb. C.1 gezeigt.

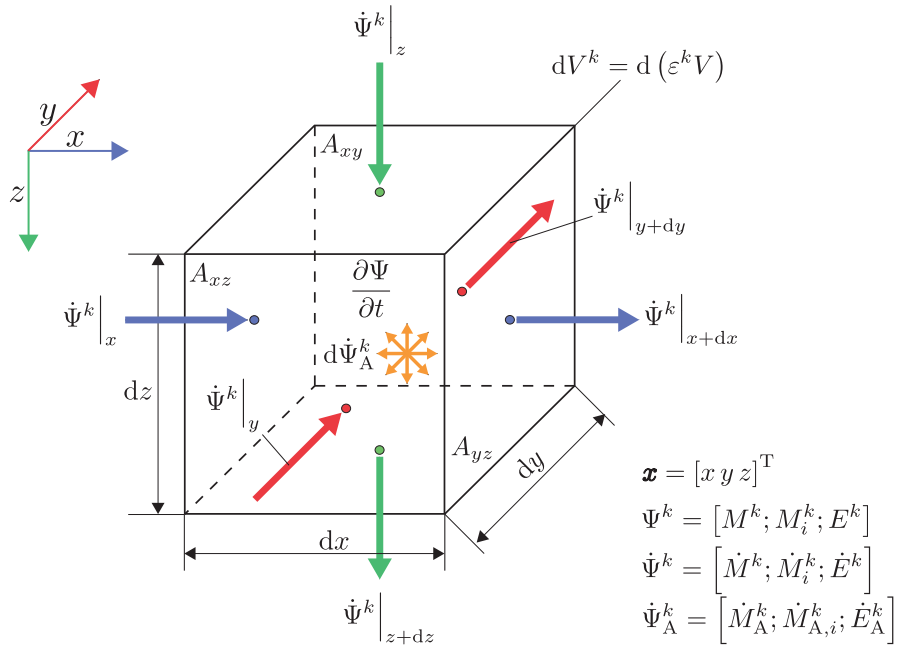


Abbildung C.1: Skalare Bilanzierung eines infinitesimalen Volumenelementes im Mehrphasensystem für die Zustandsvariable Ψ^k bzw. deren zeitliche Änderung $\dot{\Psi}^k$ und den Austauschstrom $\dot{\Psi}_A^k$ zwischen zwei Phasen benachbarten k .

In das Bilanzelement werden pro Raumrichtung die Ströme $\dot{\Psi}_x^k$, $\dot{\Psi}_y^k$ und $\dot{\Psi}_z^k$ ein- und ausgetragen. Zwischen den benachbarten Phasen findet zusätzlich über deren Phasengrenze ein Austauschstrom $\dot{\Psi}_A^k$ statt. Infolge dieser Transportvorgänge kommt es in den Phasen zu einer Zustandsänderung,

die sich mit der Zeit verändert und einer volumetrischen Akkumulation einer Zustandsgröße mit $\partial\Psi^k/\partial t$ entspricht. Das Phasenvolumen V^k berechnet sich aus dem Produkt des Gesamtvolumens im Mehrphasensystem V mit dem dazugehörigen Phasenanteil ε^k . Bei einer differentiellen Bilanzierung eines infinitesimalen Volumenelementes (ohne Quellen und Senken) werden alle ein- und austretenden Ströme einer Zustandsgröße summiert und mit deren zeitlichen Änderung innerhalb des Bilanzelementes gleichgesetzt:

$$\frac{\partial\Psi^k}{\partial t} = \left[\dot{\Psi}^k \Big|_x - \dot{\Psi}^k \Big|_{x+dx} \right] + \left[\dot{\Psi}^k \Big|_y - \dot{\Psi}^k \Big|_{y+dy} \right] + \left[\dot{\Psi}^k \Big|_z - \dot{\Psi}^k \Big|_{z+dz} \right] + d\dot{\Psi}_A^k \quad (\text{C.1})$$

Auf der linken Seite der Bilanzgleichung steht die zeitlich akkumulierte Menge der Zustandsgröße im gesamten Volumenelement. Dieser Wert ändert sich durch die zu- und abgeführten Ströme innerhalb der Phase in jeder Koordinate oder durch den Austauschstrom mit einer benachbarten Phase.

Die aus dem Volumenelement austretenden Ströme lassen sich numerisch für eine differentielle Längenänderung in der jeweiligen Koordinate dx , dy , dz anhand einer *Taylor*-Reihenentwicklung erster Ordnung (Linearisierung) mit geforderter Genauigkeit als differentielle Größe approximieren. Am Beispiel der x -Richtung schreibt sich die Taylor-Approximation mit Abbruch der Reihenentwicklung nach der ersten Ordnung ($n = 1$) zu

$$\dot{\Psi}^k \Big|_{x+dx} = \dot{\Psi}^k \Big|_x + \frac{\partial\dot{\Psi}^k}{\partial x} dx + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2\dot{\Psi}^k}{\partial^2 x} dx^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n\dot{\Psi}^k}{\partial^n x} dx^n}_{\approx 0} \quad (\text{C.2})$$

Auf analoge Weise dazu können die Änderung der restlichen beiden Koordinaten approximiert werden. Durch Einsetzen der *Taylor*-Approximation aus Gl. (C.2) in Gl. (C.1) folgt daraus die allgemeine Formulierung eines differentiellen Bilanzelementes mit

$$\frac{\partial\Psi^k}{\partial t} = -\frac{\partial\dot{\Psi}^k}{\partial x} dx - \frac{\partial\dot{\Psi}^k}{\partial y} dy - \frac{\partial\dot{\Psi}^k}{\partial z} dz + d\dot{\Psi}_A^k. \quad (\text{C.3})$$

Die Summe der Änderung einzelner Transportströme stellt physikalisch einen Nettotransportstrom dar. Diese Änderung lässt sich zunächst mit dem *Hadamard*-Operator „ \circ “ einer zeilenweisen Vektormultiplikation mit

$$\dot{\Psi}^k \circ d\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \dot{\Psi}_x^k \\ \dot{\Psi}_y^k \\ \dot{\Psi}_z^k \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\Psi}_x^k dx \\ \dot{\Psi}_y^k dy \\ \dot{\Psi}_z^k dz \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

und anschließend mit dem mathematischen Operator der Divergenz „ $\nabla \cdot$ “ in eine kompakte Schreibweise als Skalarprodukt zu

$$\nabla \cdot (\dot{\Psi}^k \circ d\mathbf{x}) = \nabla \cdot \begin{pmatrix} \dot{\Psi}_x^k dx \\ \dot{\Psi}_y^k dy \\ \dot{\Psi}_z^k dz \end{pmatrix} = \left[\frac{\partial\dot{\Psi}_x^k}{\partial x} dx + \frac{\partial\dot{\Psi}_y^k}{\partial y} dy + \frac{\partial\dot{\Psi}_z^k}{\partial z} dz \right] \quad (\text{C.5})$$

überführen. In Gl. (C.4) und Gl. (C.5) wird der Längenvektor $d\mathbf{x} = [dx \ dy \ dz]^\top$ sowie der vektorielle Strom $\dot{\Psi}^k = [\dot{\Psi}_x^k \ \dot{\Psi}_y^k \ \dot{\Psi}_z^k]^\top$ eingeführt. Aus den Beziehungen der Gl. (C.3) und Gl. (C.5) ergibt sich

die differenzielle Erhaltungsgleichung einer skalaren Zustandsgröße zu

$$\underbrace{\frac{\partial \Psi^k}{\partial t}}_{\text{Akkumulation in der Phase}} = - \underbrace{\nabla \cdot (\dot{\Psi}^k \circ d\mathbf{x})}_{\text{Transport innerhalb der Phase}} + \underbrace{d\dot{\Psi}_A^k}_{\text{Austausch zwischen benachbarten Phasen}}. \quad (\text{C.6})$$

C.2.2 Bilanzierung vektorieller Erhaltungsgrößen

Die einzige vektorielle Erhaltungsgröße für die Bilanzierung eines Mehrphasensystems ist der vektorielle Impuls $\Psi^k = \mathbf{P}^k$ [kg m s⁻¹], der pro Raumkoordinate zu bilanzieren ist. Auf Grund dessen erfolgt die Bilanzierung einer vektoriellen Zustandsgröße direkt am Beispiel des Impulses. Anders als im vorherigen Abschnitt, wird für die Impulsbilanz anstatt eines im Ort fixierten ein im Strömungsfeld bewegtes differenzielles Bilanzelement betrachtet. Diese Bewegung im Strömungsfeld führt zu einer vektoriellen Impulsänderung im Bilanzelement. Die dabei wirkenden Kräfte sind äquivalent zu den Impulsströmen mit $\dot{\Psi}^k = \dot{\mathbf{P}}^k = \mathbf{F}^k$ [kg m s⁻² = N]. Im ersten Schritt wird die allgemeine Form einer vektoriellen Bilanz vorgestellt und im Nachgang darauf basierend die strömungsmechanischen Wirkungsmechanismen zum Übertrag dieser Form auf die vektorielle Impulsbilanz gegeben. In Abb. C.2 ist die grundsätzliche Bilanzierung einer vektoriellen Zustandsgröße in einem infinitesimalen Volumenelement gezeigt.

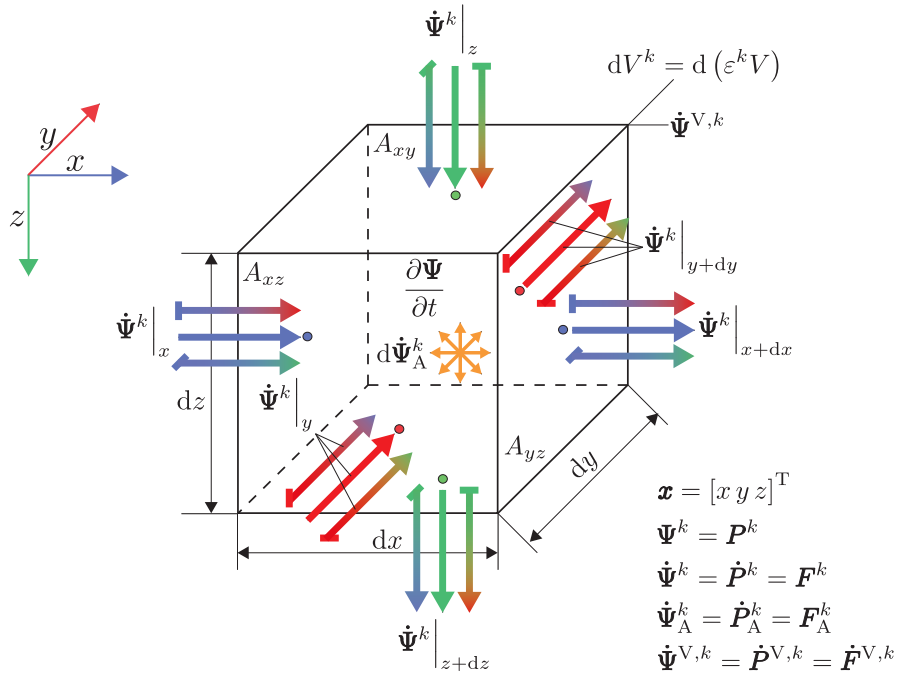


Abbildung C.2: Vektorielle Bilanzierung eines infinitesimalen Volumenelementes im Mehrphasensystem für die Zustandsvariable Ψ^k bzw. deren zeitliche Änderung $\dot{\Psi}^k$ und dem Austauschstrom $\dot{\Psi}_A^k$ zwischen zwei benachbarten Phasen k .

Der Transportstrom setzt sich pro Raumrichtung aus den Anteilen der anderen Koordinaten zusammen, da auf Grund der Bewegung des Volumenelementes im Strömungsfeld neben den Transportströmen durch die Stirnflächen des Volumenelementes auch Oberflächenströme vorliegen. Ferner

entstehen durch diese Bewegung ebenfalls Volumenströme, die auf das Bilanzelement wirken und zusätzlich zu berücksichtigen sind. Für die Änderung der Transportströme ist es deshalb erforderlich, anstatt eines Vektors einen Tensor dritten Grades mit $\hat{\Psi}^k = [\dot{\Psi}_x^k \dot{\Psi}_y^k \dot{\Psi}_z^k]^\top$ zu schreiben, der sich wiederum aus den vektoriellen Impulsströmen der jeweiligen Koordinate zusammensetzt. Analog zur Herleitung der skalaren Erhaltungsgleichung (vgl. Gl. (C.6)) resultiert aus der Bilanzierung der anliegenden Ströme am gezeigten Volumenelement aus Abb. C.2 nach Anwendung der *Taylor-Approximation* pro Raumrichtung gemäß Gl. (C.2) die allgemeine mehrdimensionale Form einer differentiellen Bilanz zu

$$\frac{\partial \Psi^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\hat{\Psi}^k \circ d\mathbf{x}) + d\dot{\Psi}_A^k + d\dot{\Psi}^{V,k}, \quad (\text{C.7})$$

bzw. ausgeschrieben pro Raumrichtung nach

$$\frac{\partial \Psi_x^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\dot{\Psi}_x^k \circ d\mathbf{x}) + d\dot{\Psi}_{A,x}^k + d\dot{\Psi}_x^{V,k}, \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\partial \Psi_y^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\dot{\Psi}_y^k \circ d\mathbf{x}) + d\dot{\Psi}_{A,y}^k + d\dot{\Psi}_y^{V,k}, \quad (\text{C.9})$$

$$\frac{\partial \Psi_z^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\dot{\Psi}_z^k \circ d\mathbf{x}) + d\dot{\Psi}_{A,z}^k + d\dot{\Psi}_z^{V,k}. \quad (\text{C.10})$$

Mit dem Impuls als Erhaltungsgröße ($\Psi^k = [\Psi_x^k \Psi_y^k \Psi_z^k]^\top = \mathbf{P}^k$) lässt sich die allgemeine Bilanzgleichung aus Gl. (C.7) als differentieller Impulsbilanz eines infinitesimalen Volumenelementes formulieren:

$\frac{\partial \mathbf{P}^k}{\partial t}$	$= -$	$\nabla \cdot (\hat{\mathbf{P}}^k \circ d\mathbf{x})$	$+$	$d\dot{\mathbf{P}}_A^k$	$+$	$d\dot{\mathbf{P}}^{V,k}$	(C.11)
Beschleunigung des Volumenelements im Strömungsfeld		Impulstransport im sowie am Volumenelement im Strömungsfeld		Impulsaustausch zwischen benachbarten Phasen		Volumenkräfte am Bilanzelement	

Nachfolgend werden die einzelnen Wirkungsmechanismen als Funktion der Lösungsvariablen vorgestellt, die zur Impulsbilanzierung im Festbett und dem PCM erforderlich sind.

Beschleunigung des Volumenelementes

Der Impulsvektor \mathbf{P}^k im Beschleunigungsterm der Impulsbilanz ist als Produkt aus der Masse im Bilanzelement mit dem dazugehörigen Geschwindigkeitsvektor definiert:

$$\mathbf{P}^k = M^k \mathbf{u}^k = \begin{pmatrix} M^k u_x^k \\ M^k u_y^k \\ M^k u_z^k \end{pmatrix} \quad (\text{C.12})$$

Impulstransport im und am Volumenelement

Anders als in den bisherigen Bilanzgleichungen ist es für die mehrdimensionale Impulsbilanz notwendig das Skalarprodukt eines Impulsstromtensors $\hat{\mathbf{P}}^k$ zu schreiben. Dieser setzt sich formal aus

zwei Anteilen, einer tensoriellen Impulskraft $\hat{\mathbf{F}}_{\text{Im}}^k$ und einer tensoriellen Spannungskraft $\hat{\mathbf{F}}_{\text{Sp}}^k$ nach

$$\hat{\mathbf{P}}^k = \hat{\mathbf{F}}_{\text{Im}}^k + \hat{\mathbf{F}}_{\text{Sp}}^k \quad (\text{C.13})$$

zusammen. Eine Impulskraft ($F_{\text{Im},\xi}^k = \dot{M}_{\xi}^k u_{\xi}^k$) entspricht formal dem Produkt aus dem durch die Stirnflächen des Bilanzelementes transportierten Massenstrom mit der dazugehörigen Geschwindigkeit in der jeweiligen Raumrichtung ξ . Die Impulsübertragung ist von der Strömung abhängig und deshalb mehrdimensional. Infolgedessen können die einzelnen richtungsabhängigen Massenströme durch alle Geschwindigkeiten im Raum transportiert werden. Im gesamten Bilanzraum ergibt sich daraus ein Impulskrafttensor, der mit Hilfe des dyadischen Produktes mit dem Operator „ \otimes “ aus der Multiplikation des Massenstromvektors mit dem Geschwindigkeitsvektor folgt:

$$\hat{\mathbf{F}}_{\text{Im}}^k = \dot{\mathbf{M}}^k \otimes \mathbf{u}^k = \begin{pmatrix} \dot{M}_x^k \\ \dot{M}_y^k \\ \dot{M}_z^k \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} u_x^k \\ u_y^k \\ u_z^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{M}_x^k u_x^k & \dot{M}_x^k u_y^k & \dot{M}_x^k u_z^k \\ \dot{M}_y^k u_x^k & \dot{M}_y^k u_y^k & \dot{M}_y^k u_z^k \\ \dot{M}_z^k u_x^k & \dot{M}_z^k u_y^k & \dot{M}_z^k u_z^k \end{pmatrix} \quad (\text{C.14})$$

An jeder Oberfläche A_{ij} des Volumenelementes wirken bei der Bewegung des Bilanzelementes Oberflächenspannungen, die jeweils in einer Oberflächenkraft resultieren. Dabei wird zwischen Normalspannungen σ_{ii}^k [N m^{-2}] und Schubspannungen σ_{ij}^k [N m^{-2}] unterschieden. Schubspannungen wirken tangential zur jeweiligen Fläche und führen auf Grund der Gravitationskraft zu einer Verzerrung des Bilanzelementes. Normalspannungen hingegen bewirken eine Oberflächenkraft, die sinngemäß senkrecht zur jeweiligen Fläche wirkt. Der Tensor, der alle Oberflächenkräfte beinhaltet, entspricht dem *Hadamard*-Produkt als komponentenweise Matrixmultiplikation des Gesamtspannungstensors $\hat{\mathbf{\Pi}}^k$ mit der dazugehörigen Flächenmatrix $\hat{\mathbf{A}}_{\emptyset}$ nach

$$\hat{\mathbf{F}}_{\text{Sp}}^k = \hat{\mathbf{\Pi}}^k \circ \hat{\mathbf{A}}_{\emptyset} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^k & \sigma_{xy}^k & \sigma_{xz}^k \\ \sigma_{yx}^k & \sigma_{yy}^k & \sigma_{yz}^k \\ \sigma_{zx}^k & \sigma_{zy}^k & \sigma_{zz}^k \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} A_{yz} & A_{yz} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{xz} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yx} & A_{yx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^k A_{yz} & \sigma_{xy}^k A_{yz} & \sigma_{xz}^k A_{yz} \\ \sigma_{yx}^k A_{xz} & \sigma_{yy}^k A_{xz} & \sigma_{yz}^k A_{xz} \\ \sigma_{zx}^k A_{yx} & \sigma_{zy}^k A_{yx} & \sigma_{zz}^k A_{yx} \end{pmatrix}. \quad (\text{C.15})$$

Ferner können Normalspannungen zum einen isotrop und zum anderen anisotrop auftreten. Infolgedessen werden Normalspannungen per Definition mit

$$\sigma_{ii}^k = p + \tau_{ii}^k \quad (\text{C.16})$$

in einen isotropen Anteil, der dem Druck als Druckkraft orthogonal zur Oberfläche entspricht und einen anisotropen Teil der viskosen Normalspannungen τ_{ii}^k [N m^{-2}] unterteilt. Der allgemeine Spannungszustand eines Bilanzelementes wird demnach durch Einführung des Drucktensors $p\hat{\mathbf{I}}$ und des viskosen Spannungstensors $\hat{\boldsymbol{\tau}}^k$ mit

$$\hat{\mathbf{\Pi}}^k = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^k & \sigma_{xy}^k & \sigma_{xz}^k \\ \sigma_{yx}^k & \sigma_{yy}^k & \sigma_{yz}^k \\ \sigma_{zx}^k & \sigma_{zy}^k & \sigma_{zz}^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_{xx}^k & \tau_{xy}^k & \tau_{xz}^k \\ \tau_{yx}^k & \tau_{yy}^k & \tau_{yz}^k \\ \tau_{zx}^k & \tau_{zy}^k & \tau_{zz}^k \end{pmatrix} = p\hat{\mathbf{I}} + \hat{\boldsymbol{\tau}}^k \quad (\text{C.17})$$

vollständig beschrieben, wobei an der Stelle mit $\tau_{ij}^k = \tau_{ji}^k$ [N m^{-2}] jeweils die viskosen Schubspannungen ($\tau_{ij}^k = \sigma_{ij}^k$) bezeichnet werden und diese symmetrisch sind [307]. Hierbei beschreibt $\hat{\mathbf{I}}$ die Einheitsmatrix. Zur Beschreibung der viskosen Spannungen ist ein Stoffgesetz erforderlich. Alle im vorliegenden Modell verwendeten Fluide verhalten sich wie ein *Newton'sches* Medium. Für diese

Fluidart gilt nach *Newton*, dass sich die darin wirkenden viskosen Spannungen proportional zu dem dazugehörigen Geschwindigkeitsgradient verhalten und von der dynamischen Viskosität des Fluides abhängig sind. Daraus ableitend, definierte *Stokes* folgende Beziehung für den viskosen Spannungstensor:

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}^k = -\eta^k \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^\top - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}} \right] \quad (\text{C.18})$$

Ausgeschrieben am Beispiel der viskosen Normalspannung τ_{xx}^k lautet diese nach Gl. (C.18)

$$\tau_{xx}^k = -\eta^k \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \right] = -\eta^k \left[2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \quad (\text{C.19})$$

und beispielhaft die viskose Schubspannung $\tau_{xy}^k = \tau_{yx}^k$ zu

$$\tau_{xy}^k = \tau_{yx}^k = -\eta^k \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} - 0 \right). \quad (\text{C.20})$$

Impulsaustausch zwischen benachbarten Phasen

Nach der allgemeinen Impulsbilanz aus Gl. (C.11) findet an der Grenzfläche zwischen benachbarten Phasen ein Impulsaustausch mit der Austauschgeschwindigkeit \mathbf{u}_A statt, der an beiden Phasen eine vektorielle Impulskraft $\dot{\mathbf{P}}_A^k$ bewirkt. Zusammen mit dem Gesamtaustauschmassenstrom einer Phase gilt demnach die Beziehung

$$\dot{\mathbf{P}}_A^k = \dot{M}_A^k \mathbf{u}_A^k = \begin{pmatrix} M_A^k u_{A,x}^k \\ M_A^k u_{A,y}^k \\ M_A^k u_{A,z}^k \end{pmatrix}. \quad (\text{C.21})$$

Volumenkräfte am Volumenelement

Neben den bereits vorgestellten Kräftearten sind für die Impulsbilanz des Festbettes auch volumetrische Impulsströme $\dot{\mathbf{P}}^{V,k}$ (bzw. Volumenkräfte) zu berücksichtigen. Grundsätzlich berechnet sich die Summe aller Volumenkräfte aus dem Produkt der einzelnen volumenspezifischen Kräfte $\mathbf{f}_i^{V,k}$ [N m⁻³] mit dem jeweiligen Phasenvolumen:

$$\dot{\mathbf{P}}^{V,k} = \sum_{i=1}^{N_F} \mathbf{f}_i^{V,k} V^k = \sum_{i=1}^{N_F} \begin{pmatrix} f_{x,i}^{V,k} \\ f_{y,i}^{V,k} \\ f_{z,i}^{V,k} \end{pmatrix} V^k \quad (\text{C.22})$$

D

Stoffwerte für Kraftstoffe

Für die Bestimmung des VLE von Kraftstoffgemischen werden in der vorliegenden Arbeit die repräsentativen Testkraftstoffe CA-TK und EU-TK für die SHED-Tests der USA- und UN/ECE-Gesetzgebung eingesetzt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Kraftstoffgemische sind in Tab. D.1 aufgelistet. Die hierzu erforderlichen Stoffdaten sind aus der entwickelten thermodynamischen Stoffdatenbank zur VLE-Berechnung von Kraftstoffen aus Tab. D.2 zu entnehmen.

Tabelle D.1: Zusammensetzung Testkraftstoffe CA-TK und EU-TK. Angegeben wird der Gewichtsanteil der flüssigen Kraftstoffkomponenten für $x_i > 0,2\%$. Der Index TDI bezieht sich auf die thermodynamische Stoffdatenbank. Da zu den restlichen Spezies in Literaturdatenbanken keine vollständigen thermodynamischen Daten verfügbar sind, werden diese als Rest zusammengefasst. Für CA-TK sind 36 von 268 und für EU-TK 61 von 285 Spezies erfasst.

CA-TK			EU-TK		
Spezies	TDI	x_i [%]	Spezies	TDI	x_i [%]
2,2,4-Trimethylpentan	42	12,4091	ETBE	55	13,1072
Toluol	22	10,1337	Toluol	22	9,2566
MTBE	32	8,9053	2-Methylbutan	7	8,0076
2-Methylbutan	7	8,1331	2,2,4-Trimethylpentan	42	5,5463
1,2,4-Trimethylbenzol	30	6,0944	m-Xylol	25	5,3633
2,3,4-Trimethylpentan	44	4,7730	1,2,4-Trimethylbenzol	30	3,3481
2,3,3-Trimethylpentan	45	4,4728	o-Xylol	27	2,9057
C6-Olefin (A)	14	4,3215	p-Xylol	26	2,3204
3-Ethyl-1-Methylbenzol	48	3,3239	n-Butan	5	2,0043
m-Xylol	25	2,8759	3-Ethyl-1-Methylbenzol	48	1,9489
n-Hexan	15	2,2574	3-Methylhexan	40	1,8601
2,5-Dimethylhexan	43	1,7271	2-Methylpentan	12	1,8444
1,3,5-Trimethylbenzol	28	1,6725	Ethylbenzol	24	1,8199
n-Heptan	19	1,6348	2,2-Dimethylbutan	9	1,7823
n-Butan	5	1,5992	n-Pentan	8	1,7197
o-Xylol	27	1,5336	2,3,4-Trimethylpentan	44	1,7009

Fortsetzung auf nächster Seite

CA-TK			EU-TK		
Spezies	TDI	x_i [%]	Spezies	TDI	x_i [%]
4-Ethyl-1-Methylbenzol	49	1,4702	2-Methylhexan	39	1,5186
1,2,3-Trimethylbenzol	31	1,3339	n-Heptan	19	1,3088
2-Ethyl-1-Methylbenzol	50	1,2795	2-Methylbut-2-en	37	1,2151
p-Xylol	26	1,2595	2,3,3-Trimethylpentan	45	1,1947
Ethylbenzol	24	1,1473	3-Methylpentan	13	1,1636
2,3-Dimethylbutan	11	1,1355	2,5-Dimethylhexan	43	1,0871
2-Methylpentan	12	1,0689	n-Octan	64	1,0212
Benzol	17	0,8982	Benzol	17	0,9699
C8-iso-Parafin (B)	65	0,8900	1,3,5-Trimethylbenzol	28	0,9662
3-Methylpentan	13	0,8850	4-Ethyl-1-Methylbenzol	49	0,8359
n-Propylbenzol	29	0,8824	2,3-Dimethylbutan	11	0,8299
2,4-Dimethylpentan	38	0,8760	2,3-Dimethylpentan	57	0,7808
Methylcyclopentan	16	0,6982	n-Hexan	15	0,7748
2,3-Dimethylpentan	57	0,4733	1,2,3-Trimethylbenzol	31	0,7573
Indan	61	0,3119	2-Ethyl-1-Methylbenzol	50	0,7117
ETBE	55	0,2932	Methylcyclopentan	16	0,6975
1,3-Diethylbenzol	51	0,2595	4-Methylheptan	47	0,6406
n-Pentan	8	0,2519	2,2,3-Trimethylpentan	111	0,6405
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	54	0,2317	2-Methylbut-1-en	35	0,6373
Isopropylbenzol	86	0,1910	2,4-Dimethylpentan	38	0,5828
Rest	—	8,2955	trans Pent-2-en	36	0,5695
			n-Propylbenzol	29	0,5246
			4-Ethyl-1,2-Dimethylbenzol	110	0,4389
			Ethanol	6	0,4226
			cis But-2-en	34	0,3973
			2-Methylpropan	4	0,3675
			Methylcyclohexan	20	0,3601
			trans-1,2-Dimethylcyclopentan	59	0,3531
			1,2,3,5-Tetramethylbenzol	54	0,3356
			cis Pent-2-en	80	0,3280
			C8-Olefin (J)	65	0,3193
			trans-But-2-en	33	0,3106
			Naphthalin	63	0,3040
			1,3-Diethylbenzol	51	0,3014
			Indan	61	0,2872
			2,3-Dimethylhexan	46	0,2615
			trans-3-Methylpent-2-en	56	0,2589
			1,2,4,5-Tetramethylbenzol	53	0,2357
			C5-Olefin (A)	60	0,2225
			2,3-Dimethylheptan	62	0,2208
			2-Ethyl-1,4-Dimethylbenzol	92	0,2187
			2-Methylpent-2-en	78	0,2104
			Cyclohexan	18	0,2079
			C7-Olefin (F)	89	0,2056
			Cyclopentan	10	0,2054
			Rest	—	9,2631

Tabelle D.2: Thermodynamische Datenbank zur Berechnung des VLE von Kraftstoffgemischen. Die Parameter $[A_{s,i}, \dots, D_{s,i}]$ stellen die Koeffizienten für die Ermittlung des Reinstoffdampfdruckes $p_{s,i}$ durch eine Polynomfunktion dritten Grades dar. Alle hier gezeigten Größen sind aus der Datenbank [153] und [230] entnommen.

TDI	CAS-Nr.	\tilde{M}_i [g mol ⁻¹]	$T_{c,i}$ [K]	$p_{c,i}$ [bar]	$\tilde{V}_{c,i}$ [m ³ mol ⁻¹]	$A_{s,i}$ [-]	$B_{s,i}$ [-]	$C_{s,i}$ [-]	$D_{s,i}$ [-]
1	7440-37-1	39,95	150,80	49,00	$7,45 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^3$	$2,98 \cdot 10^2$
2	7727-37-9	28,01	126,30	34,00	$8,92 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^3$	$2,98 \cdot 10^2$
3	7782-44-7	32,00	154,60	50,40	$7,34 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^3$	$2,98 \cdot 10^2$
4	75-28-5	58,12	407,80	36,40	$2,59 \cdot 10^{-1}$	-6,99	1,58	-2,49	-3,01
5	106-97-8	58,12	425,10	38,00	$2,55 \cdot 10^{-1}$	-6,96	1,31	-2,28	-2,26
6	64-17-5	46,07	514,00	61,50	$1,68 \cdot 10^{-1}$	-8,27	$-4,52 \cdot 10^{-1}$	-3,53	$-4,71 \cdot 10^{-1}$
7	78-78-4	72,15	460,40	33,90	$3,06 \cdot 10^{-1}$	-7,12	1,39	-2,60	-1,99
8	109-66-0	72,15	469,70	33,80	$3,03 \cdot 10^{-1}$	-7,28	1,49	-2,88	-2,22
9	75-83-2	86,18	489,00	31,00	$3,58 \cdot 10^{-1}$	-7,37	1,90	-3,16	-3,09
10	287-92-3	70,13	511,70	45,10	$2,59 \cdot 10^{-1}$	-7,41	2,43	-3,93	$5,00 \cdot 10^{-1}$
11	79-29-8	86,18	500,00	31,50	$3,61 \cdot 10^{-1}$	-7,26	1,50	-2,98	-1,86
12	107-83-5	86,18	497,60	30,10	$3,67 \cdot 10^{-1}$	-7,12	$8,93 \cdot 10^{-1}$	-2,47	-2,93
13	96-14-0	86,18	504,60	31,20	$3,68 \cdot 10^{-1}$	-7,60	2,09	-4,17	$8,40 \cdot 10^{-2}$
14	592-41-6	84,16	504,10	31,40	$3,54 \cdot 10^{-1}$	-7,34	1,35	-2,99	-2,95
15	110-54-3	86,18	507,60	30,30	$3,71 \cdot 10^{-1}$	-7,55	1,45	-2,35	-8,14
16	96-37-7	78,11	562,00	49,00	$2,56 \cdot 10^{-1}$	-6,70	$5,52 \cdot 10^{-1}$	-2,24	$-5,68 \cdot 10^{-1}$
17	71-43-2	84,16	553,50	40,70	$3,08 \cdot 10^{-1}$	-7,07	1,53	-2,99	-2,46
18	110-82-7	84,16	532,80	37,90	$3,19 \cdot 10^{-1}$	-6,88	1,05	-2,10	-3,99
19	142-82-5	100,21	540,30	27,40	$4,28 \cdot 10^{-1}$	-7,63	1,32	-3,75	-1,77
20	108-87-2	98,19	572,10	34,70	$3,68 \cdot 10^{-1}$	-7,16	1,36	-2,30	-6,00
21	1640-89-7	98,18	569,50	34,00	$3,75 \cdot 10^{-1}$	-7,34	1,48	-3,18	-2,47
22	108-88-3	92,14	591,80	41,10	$3,16 \cdot 10^{-1}$	-7,26	1,37	-3,03	-1,61
23	111-65-9	114,23	568,80	24,90	$4,86 \cdot 10^{-1}$	-7,94	1,48	-4,24	-2,01
24	100-41-4	106,17	617,10	36,10	$3,73 \cdot 10^{-1}$	-7,52	1,49	-3,30	-2,71
25	108-38-3	106,17	617,00	35,40	$3,75 \cdot 10^{-1}$	-7,54	1,27	-3,02	-2,64
26	106-42-3	106,17	616,30	35,10	$3,78 \cdot 10^{-1}$	-7,58	1,38	-3,00	-3,27
27	95-47-6	106,17	630,30	37,30	$3,70 \cdot 10^{-1}$	-7,47	1,27	-2,93	-3,30
28	108-67-8	120,20	638,30	32,00	$4,40 \cdot 10^{-1}$	-7,80	1,05	-3,15	-2,48
29	103-65-1	120,20	637,30	31,30	$4,40 \cdot 10^{-1}$	-7,66	1,40	-3,57	-2,71
30	95-63-6	120,20	649,00	32,30	$4,35 \cdot 10^{-1}$	-7,84	1,34	-3,33	-2,27
31	526-73-8	120,20	664,50	34,50	$4,14 \cdot 10^{-1}$	-7,58	$9,29 \cdot 10^{-1}$	-2,97	-1,67
32	1634-04-4	88,15	497,10	33,97	$3,23 \cdot 10^{-1}$	-7,61	$-5,56 \cdot 10^3$	64,90	$6,59 \cdot 10^{-6}$
33	624-64-6	56,11	428,63	39,85	$2,38 \cdot 10^{-1}$	-8,41	$-4,66 \cdot 10^3$	67,90	$1,23 \cdot 10^{-5}$
34	590-18-1	56,11	435,58	41,97	$2,34 \cdot 10^{-1}$	-8,60	$-4,82 \cdot 10^3$	69,50	$1,13 \cdot 10^{-5}$
35	563-46-2	70,13	470,00	38,00	$2,97 \cdot 10^{-1}$	-8,20	$-5,24 \cdot 10^3$	67,90	$8,78 \cdot 10^{-6}$
36	646-04-8	70,13	471,00	35,20	$3,02 \cdot 10^{-1}$	-7,96	$-5,31 \cdot 10^3$	66,70	$7,75 \cdot 10^{-6}$
37	513-35-9	70,13	470,00	34,20	$2,92 \cdot 10^{-1}$	-9,44	$-5,58 \cdot 10^3$	75,70	$1,10 \cdot 10^{-5}$
38	108-08-7	100,20	519,80	27,40	$4,18 \cdot 10^{-1}$	-9,98	$-6,55 \cdot 10^3$	80,70	$8,34 \cdot 10^{-6}$
39	591-76-4	100,20	530,50	27,40	$4,21 \cdot 10^{-1}$	-11,80	$-7,23 \cdot 10^3$	92,60	$9,94 \cdot 10^{-6}$
40	589-34-4	100,20	535,20	28,10	$4,04 \cdot 10^{-1}$	-9,77	$-6,77 \cdot 10^3$	79,80	$7,55 \cdot 10^{-6}$
41	617-78-7	100,20	540,60	28,90	$4,16 \cdot 10^{-1}$	-7,08	$-6,13 \cdot 10^3$	62,50	$4,46 \cdot 10^{-6}$
42	540-84-1	114,23	543,90	25,70	$4,68 \cdot 10^{-1}$	-10,90	$-7,04 \cdot 10^3$	86,70	$8,87 \cdot 10^{-6}$

Fortsetzung auf nächster Seite

TDI	CAS-Nr.	\tilde{M}_i [g mol ⁻¹]	$T_{c,i}$ [K]	$p_{c,i}$ [bar]	$\tilde{V}_{c,i}$ [m ³ mol ⁻¹]	$A_{s,i}$ [-]	$B_{s,i}$ [-]	$C_{s,i}$ [-]	$D_{s,i}$ [-]
43	592-13-2	114,23	550,50	24,90	4,82·10 ⁻¹	-11,20	-7,50·10 ³	89,70	8,25·10 ⁻⁶
44	565-75-3	114,23	566,40	27,30	4,60·10 ⁻¹	-9,03	-6,92·10 ³	75,40	6,13·10 ⁻⁶
45	560-21-4	114,23	573,50	28,20	4,55·10 ⁻¹	-9,15	-6,90·10 ³	76,00	6,40·10 ⁻⁶
46	584-94-1	114,23	563,50	26,30	4,68·10 ⁻¹	-10,90	-7,54·10 ³	88,00	7,77·10 ⁻⁶
47	589-53-7	114,23	561,70	25,40	4,76·10 ⁻¹	-11,20	-7,73·10 ³	89,90	7,68·10 ⁻⁶
48	620-14-4	120,20	637,00	28,40	4,90·10 ⁻¹	-8,77	-8,02·10 ³	75,60	3,84·10 ⁻⁶
49	622-96-8	120,20	640,20	32,30	4,70·10 ⁻¹	-9,76	-8,31·10 ³	82,20	4,69·10 ⁻⁶
50	611-14-3	120,20	651,00	30,40	4,60·10 ⁻¹	-6,79	-7,53·10 ³	62,70	2,06·10 ⁻⁶
51	141-93-5	134,22	663,60	29,30	4,88·10 ⁻¹	-9,90	-8,84·10 ³	83,80	4,12·10 ⁻⁶
52	105-05-5	134,22	657,90	28,03	4,81·10 ⁻¹	-10,00	-8,82·10 ³	84,30	4,67·10 ⁻⁶
53	95-93-2	134,22	676,00	29,00	4,82·10 ⁻¹	-13,70	-1,03·10 ⁴	1,09·10 ²	7,04·10 ⁻⁶
54	527-53-7	134,22	679,00	28,70	4,88·10 ⁻¹	-10,10	-9,21·10 ³	85,20	4,43·10 ⁻⁶
55	637-92-3	102,18	514,00	30,40	3,82·10 ⁻¹	8,25	3,45·10 ³	-18,20	0,00
56	616-12-6	84,16	521,00	32,90	3,50·10 ⁻¹	-14,60	-7,60·10 ³	1,11·10 ²	1,32·10 ⁻⁵
57	565-59-3	100,20	537,30	29,10	3,93·10 ⁻¹	-8,41	-6,34·10 ³	70,80	6,18·10 ⁻⁶
58	115-11-7	56,11	417,90	40,00	2,39·10 ⁻¹	-8,37	-4,53·10 ³	67,50	1,22·10 ⁻⁵
59	822-50-4	98,19	553,20	34,40	3,62·10 ⁻¹	-10,20	-6,78·10 ³	82,30	8,36·10 ⁻⁶
60	109-67-1	70,13	464,80	35,60	2,98·10 ⁻¹	-10,70	-5,68·10 ³	83,30	1,31·10 ⁻⁵
61	496-11-7	118,18	684,90	39,50	3,81·10 ⁻¹	-10,00	-8,59·10 ³	83,80	5,03·10 ⁻⁶
62	3074-71-3	128,26	589,60	24,00	5,15·10 ⁻¹	-12,30	-8,49·10 ³	98,00	8,00·10 ⁻⁶
63	91-20-3	128,17	748,40	40,50	4,07·10 ⁻¹	-7,67	-8,56·10 ³	68,90	2,86·10 ⁻⁶
64	540-84-1	114,23	543,80	25,70	4,68·10 ⁻¹	-10,90	-7,04·10 ³	86,70	8,87·10 ⁻⁶
65	111-65-9	114,23	568,70	24,90	4,92·10 ⁻¹	-7,38	-6,98·10 ³	65,80	3,38·10 ⁻⁶
66	75-65-0	74,12	506,20	39,72	2,75·10 ⁻¹	-10,60	-8,70·10 ³	91,30	1,15·10 ⁻⁶
67	106-98-9	56,11	419,15	40,20	2,41·10 ⁻¹	-7,79	-4,51·10 ³	64,30	9,82·10 ⁻⁶
68	590-66-9	112,21	591,00	29,60	4,16·10 ⁻¹	-8,83	-6,92·10 ³	74,10	5,47·10 ⁻⁶
69	589-81-1	114,23	563,60	25,50	4,64·10 ⁻¹	-11,30	-7,78·10 ³	90,90	7,90·10 ⁻⁶
70	592-27-8	114,23	559,70	25,00	4,88·10 ⁻¹	-10,20	-7,47·10 ³	83,60	6,78·10 ⁻⁶
71	609-26-7	114,23	567,10	27,00	4,42·10 ⁻¹	-10,30	-7,35·10 ³	83,80	7,19·10 ⁻⁶
72	74-98-6	44,10	369,83	42,48	2,00·10 ⁻¹	-5,40	-3,38·10 ³	48,10	9,13·10 ⁻⁶
73	463-82-1	72,15	433,80	31,96	3,07·10 ⁻¹	-8,00	-4,68·10 ³	6,550	1,03·10 ⁻⁵
74	7688-21-3	84,16	518,00	32,80	3,51·10 ⁻¹	-6,44	-5,52·10 ³	57,80	4,60·10 ⁻⁶
75	13269-52-8	84,16	519,90	32,50	3,50·10 ⁻¹	-8,71	-6,06·10 ³	72,40	7,36·10 ⁻⁶
76	107-83-5	86,18	497,70	30,40	3,68·10 ⁻¹	-8,20	-5,73·10 ³	68,60	7,37·10 ⁻⁶
77	9/3/7642	84,16	517,00	32,80	3,50·10 ⁻¹	-8,77	-6,04·10 ³	72,60	7,51·10 ⁻⁶
78	625-27-4	84,16	518,00	32,80	3,51·10 ⁻¹	-7,83	-5,92·10 ³	67,10	5,36·10 ⁻⁶
79	142-29-0	68,12	506,50	48,00	2,45·10 ⁻¹	-8,06	-5,42·10 ³	67,30	7,95·10 ⁻⁶
80	627-20-3	70,13	475,00	36,90	2,96·10 ⁻¹	-9,23	-5,61·10 ³	74,80	9,52·10 ⁻⁶
81	563-45-1	70,13	452,70	35,30	3,05·10 ⁻¹	-8,87	-5,05·10 ³	71,20	1,15·10 ⁻⁵
82	583-48-2	114,23	568,80	26,90	4,66·10 ⁻¹	-10,90	-7,56·10 ³	87,60	7,63·10 ⁻⁶
83	1072-05-5	128,26	577,90	23,00	5,35·10 ⁻¹	-10,90	-8,08·10 ³	88,80	6,50·10 ⁻⁶
84	1758-88-9	134,22	662,60	29,00	4,61·10 ⁻¹	-5,89	-7,63·10 ³	56,90	1,82·10 ⁻⁶
85	111-84-2	128,26	594,60	22,90	5,55·10 ⁻¹	-8,33	-7,74·10 ³	72,50	3,89·10 ⁻⁶
86	98-82-8	120,19	631,00	32,09	4,35·10 ⁻¹	-12,90	-8,97·10 ³	1,02·10 ²	7,67·10 ⁻⁶
87	563-16-6	114,23	562,00	26,50	4,43·10 ⁻¹	-10,70	-7,32·10 ³	86,00	7,86·10 ⁻⁶
88	763-29-1	84,16	506,50	32,80	3,54·10 ⁻¹	-8,93	-6,02·10 ³	73,70	7,25·10 ⁻⁶
89	592-76-7	98,19	537,30	29,20	4,09·10 ⁻¹	-10,50	-7,03·10 ³	84,90	8,19·10 ⁻⁶
90	135-01-3	134,22	669,60	29,90	4,88·10 ⁻¹	-9,04	-8,61·10 ³	78,10	3,36·10 ⁻⁶

Fortsetzung auf nächster Seite

TDI	CAS-Nr.	\tilde{M}_i [g mol ⁻¹]	$T_{c,i}$ [K]	$p_{c,i}$ [bar]	$\tilde{V}_{c,i}$ [m ³ mol ⁻¹]	$A_{s,i}$ [-]	$B_{s,i}$ [-]	$C_{s,i}$ [-]	$D_{s,i}$ [-]
91	4050-45-7	84,16	516,00	32,70	$3,51 \cdot 10^{-1}$	-9,13	$-6,20 \cdot 10^3$	75,20	$7,24 \cdot 10^{-6}$
92	1758-88-9	134,22	662,60	29,00	$4,61 \cdot 10^{-1}$	-5,89	$-7,63 \cdot 10^3$	56,90	$1,82 \cdot 10^{-6}$
93	2532-58-3	98,19	551,00	34,45	$3,60 \cdot 10^{-1}$	-7,41	$-6,01 \cdot 10^3$	64,00	$6,01 \cdot 10^{-6}$
94	763-29-1	84,16	506,50	32,80	$3,54 \cdot 10^{-1}$	-8,93	$-6,02 \cdot 10^3$	73,70	$7,25 \cdot 10^{-6}$
95	527-84-4	134,22	670,00	28,90	$4,90 \cdot 10^{-1}$	-8,67	$-8,26 \cdot 10^3$	75,20	$3,57 \cdot 10^{-6}$
96	75-65-0	74,12	506,20	39,72	$2,75 \cdot 10^{-1}$	-10,60	$-8,70 \cdot 10^3$	91,30	$1,15 \cdot 10^{-6}$
97	691-37-2	84,16	494,80	32,90	$3,47 \cdot 10^{-1}$	-9,91	$-5,95 \cdot 10^3$	79,10	$1,01 \cdot 10^{-5}$
98	760-20-3	84,16	495,30	32,90	$3,47 \cdot 10^{-1}$	-9,83	$-5,90 \cdot 10^3$	78,50	$1,03 \cdot 10^{-5}$
99	691-38-3	84,16	490,00	30,40	$3,60 \cdot 10^{-1}$	-9,35	$-5,96 \cdot 10^3$	76,00	$8,50 \cdot 10^{-6}$
100	563-78-0	84,16	501,00	32,40	$3,43 \cdot 10^{-1}$	-8,08	$-5,64 \cdot 10^3$	67,80	$6,85 \cdot 10^{-6}$
101	760-21-4	84,16	510,40	32,80	$3,54 \cdot 10^{-1}$	-6,50	$-5,54 \cdot 10^3$	58,40	$3,85 \cdot 10^{-6}$
102	922-62-3	84,16	518,00	32,80	$3,51 \cdot 10^{-1}$	-8,15	$-5,88 \cdot 10^3$	68,50	$7,21 \cdot 10^{-6}$
103	762-62-9	98,19	520,28	29,89	$3,98 \cdot 10^{-1}$	-9,91	$-6,27 \cdot 10^3$	79,60	$9,22 \cdot 10^{-6}$
104	690-08-4	98,19	528,63	30,22	$3,97 \cdot 10^{-1}$	-9,51	$-6,38 \cdot 10^3$	77,50	$8,71 \cdot 10^{-6}$
105	590-35-2	100,20	520,50	27,70	$4,16 \cdot 10^{-1}$	-7,76	$-5,96 \cdot 10^3$	66,30	$5,85 \cdot 10^{-6}$
106	619-99-8	114,23	565,50	26,10	$4,55 \cdot 10^{-1}$	-11,20	$-7,73 \cdot 10^3$	90,00	$7,71 \cdot 10^{-6}$
107	1069-53-0	128,26	579,20	24,01	$5,09 \cdot 10^{-1}$	-11,90	$-8,19 \cdot 10^3$	95,00	$7,77 \cdot 10^{-6}$
108	930-89-2	122,21	597,34	29,57	$4,24 \cdot 10^{-1}$	-9,36	$-7,06 \cdot 10^3$	76,60	$1,22 \cdot 10^{-5}$
109	1678-91-7	122,21	609,00	30,00	$4,50 \cdot 10^{-1}$	-8,45	$-7,17 \cdot 10^3$	72,40	$4,40 \cdot 10^{-6}$
110	934-80-5	134,22	667,00	28,80	$4,90 \cdot 10^{-1}$	-12,70	$-9,78 \cdot 10^3$	$1,02 \cdot 10^2$	$6,67 \cdot 10^{-6}$
111	564-02-3	114,23	563,50	27,30	$4,36 \cdot 10^{-1}$	-9,93	$-7,05 \cdot 10^3$	81,00	$7,21 \cdot 10^{-6}$
112	562-49-2	200,20	536,40	29,50	$4,14 \cdot 10^{-1}$	-8,02	$-6,06 \cdot 10^3$	67,90	$6,29 \cdot 10^{-6}$
113	91-57-6	142,20	761,00	35,00	$4,62 \cdot 10^{-1}$	-15,10	$-1,17 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^2$	$6,44 \cdot 10^{-6}$
114	589-43-5	114,23	553,50	25,60	$4,72 \cdot 10^{-1}$	-10,90	$-7,41 \cdot 10^3$	87,70	$7,95 \cdot 10^{-6}$

Notationsverzeichnis

Im vorliegenden Notationsverzeichnis werden zur Übersicht wiederkehrende Parameter, die sich nur in ihrem Bezugszustand voneinander unterscheiden, jedoch die gleiche Eigenschaft besitzen, mit variablen Indizes (\star , \sharp , k , i , j , ξ , ς) versehen. Ein Beispiel hierfür ist der Gasmassenanteil y_i [–], der z. B. mit $i = \text{B}$ dem Gasmassenanteil an n-Butan oder die ortsabhängige Geschwindigkeit u_ξ [m s^{-1}], die mit $\xi = r$ der Radialgeschwindigkeit u_r [m s^{-1}] entspricht. Ein weiteres Beispiel ist der Parameter C_\sharp [–], dieser gibt für den tiefgestellten Index $\sharp = \text{Fo}$ einen Modellkoeffizient nach *Forchheimer* bzw. die *Forchheimer*-Konstante wieder. Die Beschreibung der entsprechenden Indizes ist aus den jeweiligen Index-Verzeichnissen zu entnehmen. Symbole wie z. B. der Füllstand f^{L} [–], die sich in ihrem Index nicht unterscheiden, werden explizit ausgeschrieben.

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
[AS]	[–]	Anzahl mit Adsorpt belegter Oberflächenplätze im Adsorbens
A	[m^2]	Fläche
A^\star	[–]	Dimensionsloser Kohäsionsdruck gemäß \star
A^{eff}	[m^2]	Effektive Austauschfläche im Festbett
A_\emptyset	[m^2]	Durchströmte Querschnittsfläche
A_\sharp	[–]	Modellkoeffizient gemäß \sharp
$A_{\sharp,i}$	[–]	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \sharp
$A_{\text{E},i}$	[m^2]	Fläche eines Elementes i
A_{In}	[N m^{-4}]	Inhibitionsterm f. Bewegung im PCM
A_{GK}	[–]	Modellkoeffizient f. Gleichgewichtskonstante
A_{MT}	[m^2]	Querschnittsfläche am Motor-/Tankanschluss d. Adsorbers
A_{O}	[m^2]	Adsorberoberfläche
A_{U}	[m^2]	Querschnittsfläche am Umgebungsanschluss d. Adsorbers
A_{X}	[–]	Modellparameter f. Gleichgewichtsbeladung
$A_{\text{E},i}^{\text{opt}}$	[m^2]	Optimale Fläche eines Elementes i
A_{eq}^{P}	[m^2]	Kugeläquivalente Partikeloberfläche
$A_{i,j}^\star$	[–]	Dimensionsloser asymmetrischer Attraktionsparameter d. Spezies i und j gemäß \star
A_{ii}^k	[m^{-2}]	Querschnittsfläche d. ii -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
A_{ij}^k	[m^{-2}]	Querschnittsfläche d. ij -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
A_{ji}^k	[m^{-2}]	Querschnittsfläche d. ji -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
A_{jj}^k	[m^{-2}]	Querschnittsfläche d. jj -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
$A_{\text{STK}}^{\text{fit}}$	[–]	Angepasster Modellkoeffizient d. effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten
\hat{A}	[J, kg, m, s]	Koeffizientenmatrix bei d. FEM-Diskretisierung
\hat{A}_\emptyset	[m^2]	Flächentensor d. Querschnittsflächen eines Bilanzelementes
a^\star	[Pa m^6]	Kohäsionsdruck gemäß \star
a^{V}	[m^{-1}]	Volumenspezifische Austauschoberfläche im Festbett

a_g	$[-]$	Geometriefaktor
a_i	$[-]$	Aktivität d. Spezies i
$a_{i,i}^*$	$[Pa\ m^6]$	Symmetrischer Attraktionsparameter d. Spezies i gemäß \star
$a_{i,j}^*$	$[Pa\ m^6]$	Asymmetrischer Attraktionsparameter d. Spezies i und j gemäß \star
$a_{j,i}^*$	$[Pa\ m^6]$	Symmetrischer Attraktionsparameter d. Spezies j und i gemäß \star
$a_{j,j}^*$	$[Pa\ m^6]$	Symmetrischer Attraktionsparameter d. Spezies j gemäß \star
$\bar{\alpha}^F$	$[m^2\ s^{-1}]$	Mittlere Temperaturleitfähigkeit d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
B^*	$[-]$	Dimensionsloses molares Eigenvolumen gemäß \star
$B_\#$	$[-]$	Modellkoeffizient gemäß $\#$
$B_{\#,i}$	$[-]$	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß $\#$
B_{GK}	$[K^{-1}]$	Modellparameter f. Gleichgewichtskonstante
B_X	$[K^{-1}]$	Modellparameter f. Gleichgewichtsbeladung
B_i^*	$[-]$	Dimensionsloses molares Eigenvolumen d. Spezies i gemäß \star
B_{STK}^{fit}	$[l\ min^{-1}]$	Angepasster Modellparameter d. effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten
b^*	$[m^3\ mol^{-1}]$	Molares Eigenvolumen gemäß \star
b_{In}	$[N\ m^{-4}]$	Inhibitionskonstante im Nenner d. Inhibitionsterms f. Bewegung im PCM
b_i^*	$[m^3\ mol^{-1}]$	Molares Eigenvolumen d. Spezies i gemäß \star
\mathbf{b}	$[J, kg, m, s]$	Vektor der rechten Seite im LGS bei d. FEM-Diskretisierung
C_i^*	$[-]$	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \star
$C_\#$	$[-]$	Modellkoeffizient gemäß $\#$
$C_{\#,i}$	$[-]$	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß $\#$
C_{CK}	$[-]$	<i>Carman-Kozeny</i> -Konstante
C_f	$[-]$	Steigungsfaktor f. Phasenwechsel im PCM
C_{Fo}	$[-]$	<i>Forchheimer</i> -Konstante
C_{In}	$[N\ m^{-4}]$	Inhibitionskonstante im Zähler d. Inhibitionsterms f. Bewegung im PCM
c_p	$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$	Spezifische Wärmekapazität
c_p^k	$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$	Spezifische Wärmekapazität in d. Phase k
$c_{p,i}^k$	$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$	Spezifische Wärmekapazität d. Spezies i in d. Phase k
$c_{p,i}^{V,k,eff}$	$[J\ m^{-3}\ K^{-1}]$	Effektive volumenspezifische Wärmekapazität d. Phase k
\tilde{c}_p	$[J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$	Molare Wärmekapazität
\bar{c}_p^F	$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$	Mittlere spezifische Wärmekapazität d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
D_i^*	$[-]$	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \star
D^{FB}	$[m]$	Durchmesser d. Festbettes
$D_\#$	$[-]$	Modellkoeffizient gemäß $\#$
$D_{\#,i}$	$[-]$	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß $\#$
$D_{Dis,\xi,i}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Dispersionskoeffizient d. Spezies i in d. Koordinate ξ
$D_{Dis,i}^0$	$[m^2\ s^{-1}]$	Strömungsunabhängiger Dispersionskoeffizient d. Spezies i in d. Koordinate ξ
$D_{Dis,\xi,i}^{eff}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Effektiver Dispersionskoeffizient d. Spezies i in d. Koordinate ξ
D_{eq}^{FB}	$[m]$	Äquivalenter Durchmesser d. Festbettes
D_i^k	$[m^2\ s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient d. Spezies i in d. Phase k
$D_i^{P,eff}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Effektiver Diffusionskoeffizient im Partikel d. Spezies i
$D_{KD,i}$	$[m^2\ s^{-1}]$	<i>Knudsen</i> -Diffusionskoeffizient d. Spezies i
$D_{MD,i}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Freier Molekulardiffusionskoeffizient d. Spezies i
$D_{MD,i,j}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Binärer Molekulardiffusionskoeffizient d. Spezies i und j
$D_{PD,i}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Porendiffusionskoeffizient d. Spezies i
$D_{SD,i}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Oberflächendiffusionskoeffizient d. Spezies i
$\hat{D}_{Dis,i}^{eff}$	$[m^2\ s^{-1}]$	Effektiver Dispersionstensor d. Spezies i
d^P	$[m]$	Partikeldurchmesser (f. zylindrische Partikel)
d^{Po}	$[m]$	Porendurchmesser im Partikel
$d_\#$	$[m]$	Durchmesser gemäß $\#$
d_{eq}^P	$[m]$	Kugeläquivalenter Partikeldurchmesser (zu Kugelgeometrie)
E	$[J]$	Energie
E^k	$[J]$	Energie in d. Phase k
$E_\#$	$[-]$	Modellkoeffizient gemäß $\#$
E_{kin}	$[J]$	Kinetische Energie
E_{pot}	$[J]$	Potenzielle Energie
E_{kin}^k	$[J]$	Kinetische Energie in d. Phase k
E_{pot}^k	$[J]$	Potenzielle Energie in d. Phase k
\dot{E}	$[W]$	Energiestrom
\dot{E}^k	$[W]$	Energiestrom in d. Phase k
\dot{E}_ξ^k	$[W]$	Energiestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ

$\dot{E}_{\xi}^{k,\text{eff}}$	[W]	Effektiver Energiestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
\dot{E}_A^k	[W]	Austauschenenergiestrom in d. Phase k
E_i^*	[–]	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \star
E_j^*	[–]	Modellkoeffizient d. Strukturgruppe j gemäß \star
$\tilde{E}_{\text{Av},m}$	[J mol ⁻¹]	Molare Aktivierungsenergie d. Adsorption m
$\tilde{E}_{\text{So},i}$	[J mol ⁻¹]	Molares Sorptionspotenzial d. Spezies i
$\tilde{E}_{\text{So},i}^{\text{ref}}$	[J mol ⁻¹]	Molares Referenz-Sorptionspotenzial d. Spezies i
$\dot{\mathbf{E}}^k$	[W]	Energiestromvektor in d. Phase k
$\dot{\mathbf{e}}^k$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer Energiestromvektor in d. Phase k
\mathbb{E}_i	[–]	<i>Lagrange</i> -Element d. Nummer i
F	[kg m s ⁻² = N]	Kraft
F_i^*	[–]	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \star
\mathbf{F}^k	[kg m s ⁻² = N]	Kräfte tensor in d. Phase k
$\hat{\mathbf{F}}_{\text{Im}}^k$	[kg m s ⁻²]	Impulskräfte tensor in d. Phase k
$\hat{\mathbf{F}}_{\text{Sp}}^k$	[kg m s ⁻²]	Spannungskräfte tensor in d. Phase k
f	[–]	Allgemeine Funktion
f^L	[–]	Füllstand (Volumen Flüssigkeit pro Gesamtvolumen)
f_{BV}	[–]	Bettvolumen im Adsorber
f_{Dis}	[–]	Korrekturfunktion f. radiusabhängige Dispersion
f_i	[Pa]	Fugazität d. Spezies i
f_q	[J, kg, m, s]	Quellterm
f_i^*	[Pa]	Reinstofffugazität d. Spezies i
f_{Po}	[–]	Korrekturfunktion f. radiusabhängige Bettporosität
f_{Wl}	[–]	Korrekturfunktion f. radiusabhängige Wärmeleitung
$f_{\xi}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifische Grenzflächenkraft d. Phase k in d. Koordinate ξ
f_{ξ}^*	[–]	Auf Ausgangszustand bezogener Mengenanteil d. Spezies i gemäß \star
$f_{\text{Bo},\xi}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifische Auftriebskraft d. Phase k in d. Koordinate ξ
$f_{\text{Da},\xi}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifische <i>Darcy</i> -Grenzflächenkraft d. Phase k in d. Koordinate ξ
$f_{\text{Fo},\xi}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifische <i>Forchheimer</i> -Grenzflächenkraft d. Phase k in d. Koordinate ξ
$f_{\text{In},\xi}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifische Inhibitionskraft d. Phase k in d. Koordinate ξ
$f_{\text{So}}^{\text{fit}}$	[–]	Optimierungsfaktor d. molaren Sorptionsenthalpie
$f_{\text{STK}}^{\text{fit}}$	[–]	Optimierungsfaktor d. effektiven Gesamt-Stofftransportkoeffizienten
$\mathbf{f}_{\text{Bo}}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifischer Auftriebskraftvektor d. Phase k
$\mathbf{f}_{\text{Da}}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifischer <i>Darcy</i> -Grenzflächenkraftvektor d. Phase k
$\mathbf{f}_{\text{Fo}}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifischer <i>Forchheimer</i> -Grenzflächenkraftvektor d. Phase k
$\mathbf{f}_{\text{G}}^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifischer Gewichtskraftvektor d. Phase k
$\mathbf{f}_i^{V,k}$	[N m ⁻³]	Volumenspezifischer Kräftevektor d. Phase k vom Typ i
G	[J]	Freie Enthalpie (<i>Gibbs</i> -Energie)
G^{E}	[J]	Exzessanteil d. <i>Gibbs</i> -Energie
G^k	[J]	<i>Gibbs</i> -Energie d. Phase k
G_i^*	[–]	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \star
G_i^{Q}	[–]	Gitterqualitätszahl d. Elementes i
$G_{j,i}^*$	[–]	Modellkoeffizient d. Strukturgruppe j d. Spezies i gemäß \star
\tilde{G}_i	[J mol ⁻¹]	Partielle molare <i>Gibbs</i> -Energie d. Spezies i
\tilde{G}_i^*	[J mol ⁻¹]	Partielle molare <i>Gibbs</i> -Energie f. Reinstoffe d. Spezies i
\tilde{G}_i^{E}	[J mol ⁻¹]	Molarer Exzessanteil d. <i>Gibbs</i> -Energie d. Spezies i
ΔG	[J]	<i>Gibbs</i> -Energieänderung
ΔG^*	[J]	<i>Gibbs</i> -Energieänderung f. Reinstoffe
$\Delta \tilde{G}_{\text{B},i}$	[J mol ⁻¹]	Molare freie Bindungsenthalpie d. Spezies i
$\Delta \tilde{G}_{\text{So}}$	[J mol ⁻¹]	Änderung d. molaren <i>Gibbs</i> -Energie d. Sorption
$\Delta \tilde{G}_{\text{So},i}$	[J mol ⁻¹]	Änderung d. molaren <i>Gibbs</i> -Energie d. Sorption d. Spezies i
g	[m ² s ⁻¹]	Gravitationskonstante bzw. Erdbeschleunigung
g^k	[J, kg, m, s]	Randbedingung an d. Phase k
$g_{\#}$	[J, kg, m, s]	Randbedingung gemäß $\#$
g_{ξ}	[m ² s ⁻¹]	Gravitationskonstante in d. Koordinate ξ
\tilde{g}_i	[J mol ⁻¹]	Partielle molare <i>Gibbs</i> -Energie
Gr	[–]	<i>Grashof</i> -Zahl
H	[J]	Enthalpie
H^k	[J]	Enthalpie in d. Phase k
H_j^*	[–]	Modellkoeffizient d. Strukturgruppe j gemäß \star

\dot{H}_ξ^k	[W]	Enthalpiestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{H}_\xi^{k,\text{eff}}$	[W]	Effektiver Enthalpiestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
\tilde{H}_i	[J mol ⁻¹]	Partielle molare Enthalpie d. Spezies i
\tilde{H}_i^*	[J mol ⁻¹]	Partielle molare Reinstoffenthalpie d. Spezies i
ΔH	[J]	Enthalpieänderung
ΔH^*	[J]	Reinstoff-Enthalpieänderung
ΔH_f	[J]	Formationsenthalpie bzw. latente Phasenwechselenthalpie im PCM
$\Delta \tilde{H}_{B,i}$	[J mol ⁻¹]	Molare Bindungsenthalpie d. Spezies i
$\Delta \tilde{H}_{B,\text{pri},i}$	[J mol ⁻¹]	Primäre molare Bindungsenthalpie d. Spezies i
$\Delta \tilde{H}_{B,\text{pri},i}$	[J mol ⁻¹]	Sekundäre molare Bindungsenthalpie d. Spezies i
$\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}$	[J mol ⁻¹]	Molare Sorptionsenthalpie d. Spezies i
$\Delta \tilde{H}_{\text{So},i}^{\text{fit}}$	[J mol ⁻¹]	Angepasste molare Sorptionsenthalpie d. Spezies i
$\Delta \tilde{H}_{V,i}$	[J mol ⁻¹]	Molare Verdampfungsenthalpie d. Spezies i
h^k	[J kg ⁻¹]	Spezifische Enthalpie in d. Phase k
h_i	[J kg ⁻¹]	Partielle spezifische Enthalpie d. Spezies i
h_A^k	[J kg ⁻¹]	Spezifische Austauschenthalpie in d. Phase k
$h_{A,i}^k$	[J kg ⁻¹]	Spezifische partielle Austauschenthalpie d. Spezies i in d. Phase k
h_i^k	[J kg ⁻¹]	Partielle spezifische Enthalpie d. Spezies i in d. Phase k
$h^{k,\text{eff}}$	[J kg ⁻¹]	Effektive spezifische Enthalpie in d. Phase k
$\Delta h_{A,i}$	[J kg ⁻¹]	Spezifische Austauschenthalpie im Festbett d. Spezies i
Δh_f	[J kg ⁻¹]	Spezifische Formationsenthalpie bzw. Phasenwechselenthalpie d. PCM
Δh_f^V	[J m ⁻³]	Volumenspezifische Formationsenthalpie bzw. Phasenwechselenthalpie d. PCM
$\hat{\mathbf{I}}$	[-]	Einheitsmatrix
$J_{j,i}^*$	[-]	Modellkoeffizient d. Strukturgruppe j d. Spezies i gemäß \star
$J_{j,k}^*$	[-]	Modellkoeffizient d. Strukturgruppe j d. Spezies k gemäß \star
$J_{m,i}^*$	[-]	Modellkoeffizient d. Strukturgruppe m d. Spezies i gemäß \star
K_i^*	[-]	Modellkoeffizient d. Spezies i gemäß \star
K_k^*	[-]	Modellkoeffizient d. Spezies k gemäß \star
$K_{\text{Dis}}^{\text{ax}}$	[-]	Axiale Korrelationskonstante f. Dispersion
$K_{\text{Dis},1}^{\text{rad}}$	[-]	Erste radiale Korrelationskonstante f. Dispersion
$K_{\text{Dis},2}^{\text{rad}}$	[-]	Zweite radiale Korrelationskonstante f. Dispersion
K_i^{GG}	[-]	Gleichgewichtskonstante d. Spezies i
K_{Wl}^0	[-]	Korrekturfaktor f. Wärmeleitung im undurchströmten Festbett
$K_{\text{Wl}}^{\text{ax}}$	[-]	Axiale Korrelationskonstante f. Wärmeleitung
$K_{\text{Wl},1}^{\text{rad}}$	[-]	Erste radiale Korrelationskonstante f. Wärmeleitung
$K_{\text{Wl},2}^{\text{rad}}$	[-]	Zweite radiale Korrelationskonstante f. Wärmeleitung
K_{Wl}^{P}	[-]	Verhältnis aus Wärmeleitungskoeffizienten im Partikel
$K_{\text{So}}^{\text{GG}}$	[-]	Gleichgewichtskonstante d. Sorption
$K_{\text{So}}^{\text{GG,ref}}$	[-]	Referenz-Gleichgewichtskonstante d. Sorption
$k_{\text{ext},i}$	[s ⁻¹]	Externer Stofftransportkoeffizient in d. Grenzschicht d. Spezies i
$k_{m,i}$	[Pa ^{ν_i} s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante d. Reaktion m (Adsorption) d. Spezies i mit d. Reaktionsordnung ν_i
$k_{m-1,i}$	[Pa ^{ν_i} s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante d. Reaktion $m - 1$ (Desorption) d. Spezies i mit d. Reaktionsordnung ν_i
$k_{\text{ges},i}^{\text{eff}}$	[s ⁻¹]	Effektiver Gesamt-Stofftransportkoeffizient d. Spezies i
$k_{\text{ges},i}^{\text{eff,fit}}$	[s ⁻¹]	Angepasster effektiver Gesamt-Stofftransportkoeffizient d. Spezies i
$k_{i,j}^{\text{M}}$	[-]	Empirischer binären Mischungsparameter d. Spezies i und j
$k_{\text{int},i}^{\text{eff}}$	[s ⁻¹]	Effektiver interner Stofftransportkoeffizient im Partikel d. Spezies i
$k_{m,i}^{\text{ref}}$	[Pa ^{ν_i} s ⁻¹]	Präexponentieller Faktor d. Reaktion m (Adsorption) d. Spezies i mit d. Reaktionsordnung ν_i
$k_{m-1,i}^{\text{ref}}$	[Pa ^{ν_i} s ⁻¹]	Präexponentieller Faktor d. Reaktion $m - 1$ (Desorption) d. Spezies i mit d. Reaktionsordnung ν_i
L^{eq}	[m]	Äquivalente Länge d. Wärmeübertragung an d. Adsorberoberfläche
L^{FB}	[m]	Länge eines Festbettes
L^{U}	[m]	Umfang d. Wärmeübertragung an d. Adsorberoberfläche
$L_{\#}$	[m]	Länge gemäß $\#$
L_j^*	[-]	Reduzierter Volumenanteil d. Strukturgruppe j gemäß \star
l^{P}	[m]	Partikellänge (f. zylindrische Partikel)
M	[kg]	Masse
M^k	[kg]	Masse in d. Phase k
M_i	[kg]	Masse d. Spezies i

M_i^k	[kg]	Masse d. Spezies i in d. Phase k
M_j^*	[–]	Oberflächenanteil d. Strukturgruppe j gemäß \star
M_T^k	[kg]	Masse in d. Phase k im Tank
\dot{M}	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom
\dot{M}^k	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom in d. Phase k
$\dot{M}^{\text{V,ein}}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Dampfmassenstrom im Adsorbereingang
$\dot{M}_\#$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom gemäß $\#$
$\dot{M}_\#^{\text{V,ein}}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Gasmassenstrom im Adsorbereingang gemäß $\#$
$\dot{M}_{\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
\dot{M}_ξ	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom in d. Koordinate ξ
\dot{M}_ξ^k	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{M}_{\xi,i}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom d. Spezies i in d. Koordinate ξ
$\dot{M}_{\xi,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{M}_\xi^{k,\text{eff}}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Effektiver Massenstrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
\dot{M}_A^k	$[\text{kg s}^{-1}]$	Austauschmassenstrom in d. Phase k
$\dot{M}_{A,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Austauschmassenstrom d. Spezies i in d. Phase k
$\dot{M}_{D,\xi}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Diffusiver Gesamtmassenstrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{M}_{D,\xi,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Diffusiver Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{M}_{\text{KV},\xi,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Konvektiver Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{M}_{D,\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Diffusiver Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
$\dot{M}_{\text{KD},\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	<i>Knudsen</i> -Diffusionsmassenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
$\dot{M}_{\text{KV},\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Konvektiver Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
$\dot{M}_{\text{MD},\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Freier Molekulardiffusionsmassenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
$\dot{M}_{\text{PD},\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Porendiffusionsmassenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
$\dot{M}_{\text{SD},\varsigma,i}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Oberflächendiffusionsmassenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
\dot{M}_i^k	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom d. Spezies i in d. Phase k
$\dot{M}_i^{\text{V,aus}}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom am Adsorborausgang d. Spezies i
$\dot{M}_i^{\text{V,ein}}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom am Adsorbereingang d. Spezies i
$\dot{M}_T^{\text{V,aus}}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Dampfmassenstrom am Tankausgang
\tilde{M}	$[\text{kg mol}^{-1}]$	Molmasse
\tilde{M}_i	$[\text{kg mol}^{-1}]$	Molmasse d. Spezies i
$\tilde{M}_{i,\#}$	$[\text{kg mol}^{-1}]$	Molmasse d. Spezies i gemäß $\#$
$\tilde{M}_{\text{T,I}}^{\text{V}}$	$[\text{kg mol}^{-1}]$	Molmasse d. Inertgases im Tank
$\tilde{M}_{\text{T,K}}^{\text{V}}$	$[\text{kg mol}^{-1}]$	Molmasse d. Kraftstoffdampfes im Tank
$\Delta M_i^{\text{V,aus}}$	[kg]	Ausgetragene Desorptionsmasse aus d. Adsorber d. Spezies i
$\Delta M_i^{\text{V,ein}}$	[kg]	Eingetragene Adsorptionsmasse in d. Adsorber d. Spezies i
$\Delta M_i^{\text{V,ein/aus}}$	[kg]	Im Adsorber umgesetzte Dampfmasse d. Spezies i
ΔM_T^{V}	[kg]	Dampfmasse im Tank
$\Delta M_{T,i}^{\text{V}}$	[kg]	Dampfmasse im Tank d. Spezies i
$\Delta M_T^{\text{V,aus}}$	[kg]	Dampfmasse am Tankausgang
$\Delta M_{\text{T,K}}^{\text{V}}$	[kg]	Masse an Kraftstoffdampf im Tank
$\dot{\vec{M}}^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstromvektor in d. Phase k
$\dot{\vec{M}}_i^k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstromvektor d. Spezies i in d. Phase k
\dot{m}_ξ^k	$[\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Flächenspezifischer Massenstrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{m}_{\xi,i}^k$	$[\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Flächenspezifischer Massenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{m}_{A,i}^k$	$[\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Flächenspezifischer Austauschmassenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k
$\dot{\vec{m}}_{\text{Dis},i}^k$	$[\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Flächenspezifischer Dispersionsmassenstromvektor d. Spezies i
$\dot{\vec{m}}_{\text{Dis},i}^k$	$[\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Flächenspezifischer Dispersionsmassenstromvektor d. Spezies i in d. Phase k
$\dot{\vec{m}}^k$	$[\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Flächenspezifischer Massenstromvektor in d. Phase k
N	[mol]	Molmenge
$N_\#$	[–]	Anzahl gemäß $\#$
N_i	[mol]	Molmenge d. Spezies i
N_{BET}	[–]	Anzahl an Sorptionsschichten d. BET-Sorptionsisotherme

N_F	[–]	Gesamtanzahl an Kräften im Bilanzraum
N_G	[–]	Gesamtanzahl an Strukturgruppen (innerhalb einer Spezies)
N_K	[–]	Gesamtanzahl an Spezies
$N_{K,i}$	[–]	Anzahl an Spezies i
N_R	[–]	Gesamtanzahl an Bilanzräumen
$N_{m,j}^*$	[–]	Modellkoeffizient von Strukturgruppen m und j gemäß \star
\mathbf{N}	[mol]	Molmengenvektor aller Spezies
n	[–]	Ordnungszahl d. <i>Newton</i> -Iterationsschrittes
n^{DR}	[–]	Modellkoeffizient d. <i>Dubinín-Radushkevich</i> -Gleichung
$\dot{n}_{D,\xi,i}^k$	[mol m ⁻² s ⁻¹]	Flächenspezifischer Diffusionsmolenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
\mathbf{n}	[–]	Normalenvektor
$O_{m,j}^*$	[–]	Wechselwirkungsparameter von Strukturgruppen m und j gemäß \star
P^k	[kg m s ⁻¹]	Impuls in d. Phase k
\dot{P}^k	[kg m s ⁻² = N]	Impulsstrom an d. Phase k
\dot{P}_A^k	[kg m s ⁻² = N]	Austauschimpulsstrom an d. Phase k
\mathbf{P}^k	[kg m s ⁻¹]	Impulsvektor in d. Phase k
$\dot{\mathbf{P}}^k$	[kg m s ⁻² = N]	Impulsstromvektor in d. Phase k
$\dot{\mathbf{P}}^{V,k}$	[kg m s ⁻² = N]	Impulsstromvektor d. Volumenkräfte in d. Phase k
$\dot{\mathbf{P}}_\xi^k$	[kg m s ⁻² = N]	Impulsstromvektor d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{\mathbf{P}}_A^k$	[kg m s ⁻² = N]	Austauschimpulsstromvektor in d. Phase k
$\hat{\mathbf{P}}^k$	[kg m s ⁻² = N]	Impulsstromtensor in d. Phase k
p	[Pa]	Druck
p^0	[Pa]	Druck im Referenzzustand
p^{ein}	[Pa]	Druck am Adsorbereingang
p_∞	[Pa]	Umgebungsdruck
$p_{c,i}$	[Pa]	Kritischer Druck d. Spezies i
p_i	[Pa]	Partialdruck d. Spezies i
$p_{r,i}$	[Pa]	Reduzierter Druck d. Spezies i
$p_{s,i}$	[Pa]	Dampfdruck d. Spezies i
$p_{s,K}$	[Pa]	Kraftstoffdampfdruck
p_T	[Pa]	Tankdruck
$\dot{\mathbf{p}}^k$	[N m ⁻²]	Flächenspezifischer Impulsstromvektor in d. Phase k
\mathbb{P}_1	[–]	Lineares <i>Lagrange</i> -Dreieckselement d. Nummer i
Pe_{Dis}	[–]	<i>Péclet</i> -Zahl f. Dispersion
Pe_{W1}	[–]	<i>Péclet</i> -Zahl f. Wärmeleitung
Pr	[–]	<i>Prandtl</i> -Zahl
Q	[J]	Wärme
$Q_{\text{ak}}^{k,\text{eff}}$	[J]	Effektive akkumulierte Wärmemenge in d. Phase k
Q_∞	[W]	Übertragener Wärmestrom an d. Adsorberoberfläche
\dot{Q}_A^k	[W]	Austauschwärmestrom in d. Phase k
$\dot{Q}_{A,i}^k$	[W]	Austauschwärmestrom d. Spezies i in d. Phase k
$\dot{Q}_{\text{ak}}^{k,\text{eff}}$	[W]	Effektiver akkumulierter Wärmestrom in d. Phase k
$\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^k$	[W]	Dispersiver Wärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{Q}_{\text{Dis},\xi}^{k,\text{eff}}$	[W]	Effektiver dispersiver Wärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{Q}_{\text{W1},\xi}^{k,\text{eff}}$	[W]	Effektiver konduktiver Wärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
\dot{q}_∞	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer übertragener Wärmestrom an d. Adsorberoberfläche
\dot{q}_A^k	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer Austauschwärmestrom in d. Phase k
$\dot{q}_\infty^{\text{HW}}$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer übertragener Wärmestrom an einer horizontalen Oberfläche
$\dot{q}_\infty^{\text{VW}}$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer übertragener Wärmestrom an einer vertikalen Oberfläche
$\dot{q}_{\text{Dis},\xi}^k$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer dispersiver Wärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{q}_{\text{W1},\xi}^k$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer konduktiver Wärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{q}_{\text{W1},\xi}^{k,\text{eff}}$	[W m ⁻²]	Effektiver spezifischer konduktiver Wärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{q}_{\text{St},\xi}^k$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer Strahlungswärmestrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}}$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer konduktiver Wärmestromvektor
$\dot{\mathbf{q}}_{\text{W1}}^k$	[W m ⁻²]	Flächenspezifischer konduktiver Wärmestromvektor d. Phase k
\mathbb{Q}_1	[–]	Bilineares <i>Lagrange</i> -Viereckselement d. Nummer i
R	[m]	Gesamtradius
R_\sharp	[m]	Radius gemäß \sharp
$R_{\text{ext},i}$	[s]	Externer Stofftransportwiderstand in d. Grenzschicht
$R_{\text{int},i}$	[s]	Interner Stofftransportwiderstand im Partikel

$R_{\text{ges},i}$	[s]	Gesamt-Stofftransportwiderstand
$R_{\#}^a$	[m]	Außenradius gemäß $\#$
$R_{\#}^i$	[m]	Innenradius gemäß $\#$
\tilde{R}	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Universelle Gaskonstante
r	[m]	Radius bzw. radiale Koordinate im zylindrischen Koordinatensystem
$r_{m,i}$	[Pa ^{ν_i} s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeit d. Reaktion m (Adsorption) d. Spezies i mit d. Reaktionsordnung ν_i
$r_{m-1,i}$	[Pa ^{ν_i} s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeit d. Reaktion $m - 1$ (Desorption) d. Spezies i mit d. Reaktionsordnung ν_i
Ra	[-]	<i>Rayleigh</i> -Zahl
Re	[-]	<i>Reynolds</i> -Zahl
S	[J K ⁻¹]	Entropie
\dot{S}	[W K ⁻¹]	Entropiestrom
$S_i^{k,*}$	[J K ⁻¹]	Reinstoffentropie d. Spezies i in d. Phase k
\tilde{S}_i	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Partielle molare Entropie d. Spezies i
\tilde{S}_i^*	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Partielle molare Reinstoffentropie d. Spezies i
ΔS	[J K ⁻¹]	Entropieänderung
ΔS^*	[J K ⁻¹]	Reinstoff-Entropieänderung
$\Delta \tilde{S}_{B,i}$	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Molare Bindungsentropie d. Spezies i
$[S]$	[-]	Anzahl freier Oberflächenplätze im Adsorbens
$[S^{\text{max}}]$	[-]	Maximale Anzahl aktiver Oberflächenzentren im Adsorbens
Sc	[-]	<i>Schmidt</i> -Zahl
Sh	[-]	<i>Sherwood</i> -Zahl
T	[K]	Temperatur
T^0	[K]	Anfangstemperatur
T^k	[K]	Temperatur in d. Phase k
T^{ein}	[K]	Temperatur im Adsorbereingang
T^{ref}	[K]	Referenztemperatur
$T_{\#}$	[K]	Temperatur gemäß $\#$
T_{∞}	[K]	Umgebungstemperatur
$T_{c,i}$	[K]	Kritische Temperatur d. Spezies i
T_{ce}	[°C]	Temperatur in Grad Celsius
T_{f}	[K]	Formationstemperatur bzw. Phasenwechseltemperatur im PCM
T_{O}	[K]	Oberflächentemperatur d. Adsorbers
$T_{\text{r},i}$	[K]	Reduzierte Temperatur d. Spezies i
$T_{\text{r},s,i}$	[K]	Reduzierte Temperatur d. Spezies i im Siedezustand
$T_{\text{s},i}$	[K]	Siedetemperatur d. Spezies i
T_{T}	[K]	Tanktemperatur
$T_{\#}^{\text{ein}}$	[K]	Temperatur im Adsorbereingang gemäß $\#$
$T_{\#}^{\text{end}}$	[K]	Temperatur im letzten Zeitschritt gemäß $\#$
$T_{\text{f}}^{\text{max}}$	[K]	Maximale Schmelztemperatur im PCM
$T_{\text{f}}^{\text{min}}$	[K]	Minimale Erstarrungstemperatur im PCM
$T_{m,i}^k$	[K]	Temperatur auf d. Adsorber-Symmetrieachse an d. Position i in d. Phase k
$T_{\text{T}}^{\text{ein}}$	[K]	Temperatur im Adsorbereingang
\bar{T}	[K]	Mittlere Temperatur zw. dem Adsorber und dessen Oberfläche
\bar{T}_{AD}	[K]	Mittlere Adsorbortemperatur
\bar{T}_{f}	[K]	Mittlere Formationstemperatur bzw. Phasenwechseltemperatur im PCM
ΔT	[K]	Temperaturintervall
ΔT_{f}	[K]	Temperaturbereich d. Formation bzw. d. Phasenwechsels im PCM (Schmelzbereich)
t	[s]	Zeit
t^{end}	[s]	Endzeit bzw. letzter Zeitschritt
$t_{\#}$	[s]	Zeit gemäß $\#$
t_{DB}	[s]	Durchbruchzeit
$t_{\text{DB}}^{\text{id}}$	[s]	Durchbruchzeit im Idealfall
Δt	[s]	Zeitdifferenz
$\Delta t_{\#}$	[s]	Zeitdifferenz gemäß $\#$
$\Delta t_{\text{VK,dif}}$	[s]	Zeitdifferenz aus d. VK zwischen dem Fall ohne und mit PCM
U	[J]	Innere Energie
U^k	[J]	Innere Energie in d. Phase k
\tilde{U}_i	[J mol ⁻¹]	Partielle molare innere Energie d. Spezies i
$u_{\#}$	[m s ⁻¹]	Geschwindigkeit gemäß $\#$
u_{ξ}	[m s ⁻¹]	Massenschwerpunktgeschwindigkeit in d. Koordinate ξ

$u_{\xi,i}$	m s^{-1}	Geschwindigkeit d. Spezies i in d. Koordinate ξ
u_i	J kg^{-1}	Partielle spezifische innere Energie d. Spezies i
$u_{D,\varsigma,i}$	m s^{-1}	Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i in d. Partikelkoordinate ς
$u_{D,\xi,i}$	m s^{-1}	Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i im Festbett in d. Koordinate ξ
$u_{FD,\xi,i}$	m s^{-1}	Film-Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i in d. Koordinate ξ
$u_{KD,\varsigma,i}$	m s^{-1}	<i>Knudsen</i> -Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i in d. Partikelkoordinate ς
$u_{MD,\varsigma,i}$	m s^{-1}	Freie Molekular-Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i in d. Partikelkoordinate ς
$u_{PD,\varsigma,i}$	m s^{-1}	Partikel-Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i in d. Partikelkoordinate ς
$u_{SD,\varsigma,i}$	m s^{-1}	Oberflächen-Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i in d. Partikelkoordinate ς
$u_{\#}^{\text{end}}$	m s^{-1}	Geschwindigkeit im letzten Zeitschritt gemäß $\#$
u_{ς}^k	m s^{-1}	Massenschwerpunktgeschwindigkeit d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
$u_{\varsigma,i}^k$	m s^{-1}	Geschwindigkeit d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Partikelkoordinate ς
u_{ξ}^k	m s^{-1}	Massenschwerpunktgeschwindigkeit d. Phase k in d. Koordinate ξ
$u_{\xi,i}^k$	m s^{-1}	Geschwindigkeit d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
$u_{D,\xi,i}^k$	m s^{-1}	Diffusionsgeschwindigkeit d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
$u_{\text{Dis},\xi,i}^k$	m s^{-1}	Dispersionsgeschwindigkeit d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
u_{ξ}^{eff}	m s^{-1}	Effektive Geschwindigkeit (<i>Darcy</i> -Geschwindigkeit) im Adsorber in d. Koordinate ξ
\bar{u}	m s^{-1}	Leerrohrgeschwindigkeit im Festbett (mittlere Fluidgeschwindigkeit im Festbett)
\bar{u}_r	m s^{-1}	Mittlere radiale Geschwindigkeit im Festbett
$\bar{u}_{r=0}$	m s^{-1}	Mittlere radiale Geschwindigkeit im Mittelpunkt d. Festbettes
\mathbf{u}	m s^{-1}	Massenschwerpunktgeschwindigkeitsvektor
\mathbf{u}^{eff}	m s^{-1}	Effektiver Geschwindigkeitsvektor im Adsorber bzw. <i>Darcy</i> -Geschwindigkeitsvektor
\mathbf{u}^k	m s^{-1}	Massenschwerpunktgeschwindigkeitsvektor in d. Phase k
\mathbf{u}_A	m s^{-1}	Austauschgeschwindigkeitsvektor
\mathbf{u}_i	m s^{-1}	Geschwindigkeitsvektor d. Spezies i
$\mathbf{u}_{D,i}$	m s^{-1}	Diffusionsgeschwindigkeitsvektor d. Spezies i
$\mathbf{u}_{D,i}^k$	m s^{-1}	Diffusionsgeschwindigkeitsvektor d. Spezies i in d. Phase k
\mathbf{u}_i^k	m s^{-1}	Geschwindigkeitsvektor d. Spezies i in d. Phase k
V	m^3	Volumen bzw. Bilanzvolumen
V^k	m^3	Volumen in d. Phase k
V^{Po}	m^3	Porenvolumen im Partikel
V_{eq}^{P}	m^3	Kugeläquivalentes Partikelvolumen (zu Kugelgeometrie)
$V_i^{\text{Po},\text{GG}}$	m^3	Porenvolumen d. Spezies i im Gleichgewichtszustand
$V_i^{\text{Po},\text{max}}$	m^3	Maximales Porenvolumen d. Spezies i im Gleichgewichtszustand
$V_{\text{T,ges}}$	m^3	Gesamt-Tankvolumen
$V_{\text{T,net}}$	m^3	Netto-Tankvolumen
$V_i^{k,*}$	m^3	Reinstoffvolumen d. Spezies i in d. Phase k
V_{T}^k	m^3	Volumen d. Phase k im Tank
$\dot{V}^{\text{V,ein}}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Gasvolumenstrom im Adsorbereingang
$\dot{V}_{\#}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Volumenstrom gemäß $\#$
\dot{V}_{ξ}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Volumenstrom in d. Koordinate ξ
$\dot{V}_{D,\xi,i}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Diffusiver Volumenstrom d. Spezies i in d. Koordinate ξ
$\dot{V}_{\#}^{\text{V,ein}}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Gasvolumenstrom im Adsorbereingang gemäß $\#$
\dot{V}_{ξ}^k	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Volumenstrom d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{V}_{D,\xi,i}^k$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Diffusiver Volumenstrom d. Spezies i innerhalb d. Phase k in d. Koordinate ξ
\tilde{V}	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Molvolumen
\tilde{V}^k	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Molvolumen d. Phase k
\tilde{V}_i	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Partielles Molvolumen d. Spezies i
$\tilde{V}_{c,i}$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Kritisches Molvolumen d. Spezies i
$\tilde{V}_{c,j}$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Kritisches Molvolumen d. Spezies j
\tilde{V}_i^*	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Partielles Reinstoff-Molvolumen d. Spezies i
\tilde{V}_i^k	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Molvolumen d. Spezies i in d. Phase k
\bar{V}^k	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Mittlere Fluidvolumenstrom in d. Phase k
ΔV^*	m^3	Reinstoff-Volumenänderung
v	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	Spezifisches Volumen
v^k	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	Spezifisches Volumen in d. Phase k
v^{Po}	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen im Partikel
W	$[\text{J}]$	Arbeit

W_{diss}	[J]	Dissipationsarbeit
W_{kin}	[J]	Kinetische Arbeit
W_{pot}	[J]	Potenzielle Arbeit
W_{tech}	[J]	Technische Arbeit
W_{vol}	[J]	Volumenarbeit
X_i	[-]	Beladung d. Spezies i (Masse Adsorpt pro Masse Adsorbens)
X_i^{GG}	[-]	Gleichgewichtsbeladung d. Spezies i
X_i^{max}	[-]	Maximale Monomolekulare Beladung d. Spezies i auf Adsorbens
$X_{s,i}^{\text{GG}}$	[-]	Gleichgewichtsbeladung d. Spezies i im Sättigungszustand
\bar{X}_i	[-]	Mittlere Beladung d. Spezies i
$\bar{X}_{\#,i}^{\text{end}}$	[-]	Mittlere Beladung d. Spezies i im letzten Zeitschritt gemäß $\#$
x	[m]	Koordinate x im kartesischen Koordinatensystem
x_i	[-]	Flüssigkeitsmassenanteil ($\equiv x_i^{\text{L}}$) oder Feststoff-Massenanteil ($\equiv x_i^{\text{S}}$) d. Spezies i
\tilde{x}_i	[-]	Flüssigkeitsmolanteil d. Spezies i
$\tilde{x}_{\text{T,K}}$	[-]	Flüssigkeitsmolanteil an Kraftstoff im Tank
\bar{x}	[-]	Koordinate x im natürlichen kartesischen Koordinatensystem
\mathbf{x}	[m]	Ortsvektor im kartesischen und zylindrischen Koordinatensystem
$\tilde{\mathbf{x}}$	[-]	Flüssigkeitsmolanteilvektor aller Spezies
y	[m]	Koordinate y im kartesischen Koordinatensystem
$y_{\#,i}$	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i gemäß $\#$
y_i	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i ($\equiv y_i^{\text{F}}$)
$y_{\#,i}^{\text{ein}}$	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i im Adsorbereingang gemäß $\#$
$y_{\#,i}^{\text{end}}$	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i im letzten Zeitschritt gemäß $\#$
y_i^{aus}	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i im Adsorberausgang
y_i^{ein}	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i im Adsorbereingang
y_i^{ref}	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i im Referenzzustand
y_i^{MT}	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i am Motor-/Tankanschluss d. Adsorbers
y_i^{U}	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i am Umgebungsanschluss d. Adsorbers
$y_{i,k}^{\text{U}}$	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i am Umgebungsanschluss d. Adsorbers im Versuch k
$y_{\text{T,I}}$	[-]	Gasmassenanteil an Inertgas im Tank
$y_{\text{T},i}$	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i im Tank
$y_{\text{T,K}}$	[-]	Gasmassenanteil an Kraftstoff im Tank
$y_{\text{T,I}}^{\text{aus}}$	[-]	Gasmassenanteil an Inertgas am Tankausgang
$y_{\text{T},i}^{\text{aus}}$	[-]	Gasmassenanteil d. Spezies i am Tankausgang
$y_{\text{T,K}}^{\text{aus}}$	[-]	Gasmassenanteil an Kraftstoff am Tankausgang
\tilde{y}_i	[-]	Gasmolanteil d. Spezies i
$\tilde{y}_{\text{T,I}}$	[-]	Gasmolanteil an Inertgas im Tank
$\tilde{y}_{\text{T,K}}$	[-]	Gasmolanteil an Kraftstoff im Tank
$\tilde{y}_{\text{T,K},i}$	[-]	Gasmolanteil d. Kraftstoffkomponente i im Tank
\tilde{y}_i^{aus}	[-]	Gasmolanteil d. Spezies i im Adsorberausgang
\tilde{y}_i^{ein}	[-]	Gasmolanteil d. Spezies i im Adsorbereingang
$\tilde{y}_{\text{T,I}}^{\text{aus}}$	[-]	Gasmolanteil an Inertgas am Tankausgang
$\tilde{y}_{\text{T},i}^{\text{aus}}$	[-]	Gasmolanteil d. Spezies i am Tankausgang
$\tilde{y}_{\text{T,K}}^{\text{aus}}$	[-]	Gasmolanteil an Kraftstoff am Tankausgang
$\tilde{\mathbf{y}}$	[-]	Gasmolanteilvektor aller Spezies
\bar{y}	[-]	Koordinate y im natürlichen kartesischen Koordinatensystem
Z	[-]	Realgasfaktor
Z^{\star}	[-]	Realgasfaktor gemäß \star
Z_i^{\star}	[-]	Realgasfaktor d. Spezies i gemäß \star
z	[m]	Koordinate z (axial) im kartesischen und zylindrischen Koordinatensystem

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α_{∞}	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Wärmeübertragungskoeffizient an d. Adsorberoberfläche
α_k	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Wärmeübertragungskoeffizient an d. Oberfläche d. Phase k
$\alpha_{\infty}^{\text{HW}}$	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Wärmeübertragungskoeffizient an d. horizontalen Adsorberoberflächen
$\alpha_{\infty}^{\text{VW}}$	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Wärmeübertragungskoeffizient an d. vertikalen Adsorberoberflächen

β_{aff}	$[-]$	Affinitätskoeffizient f. Sorptionsgleichgewicht
$\beta_{\text{ext},i}$	$[\text{m s}^{-1}]$	Stoffübertragungskoeffizient in d. Grenzschicht
β_p	$[\text{K}^{-1}]$	Thermischer Druckexpansionskoeffizient
β_V	$[\text{K}^{-1}]$	Thermischer Volumenexpansionskoeffizient
β_V^k	$[\text{K}^{-1}]$	Thermischer Volumenexpansionskoeffizient in d. Phase k
$\beta_{V,i}^k$	$[\text{K}^{-1}]$	Thermischer Volumenexpansionskoeffizient d. Spezies i in d. Phase k
$\overline{\beta}^F$	$[\text{K}^{-1}]$	Mittlerer thermischer Volumenausdehnungskoeffizient d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
Γ	$[-]$	Randgebiet
Γ^k	$[-]$	Randgebiet d. Bilanzraumes k
Γ_{\sharp}	$[-]$	Randgebiet gemäß \sharp
$\Gamma_{i,j}$	$[-]$	Mischungsparameter d. Spezies i und j
Γ_i^*	$[-]$	Dimensionslose <i>Poynting</i> -Korrektur
$\Gamma_i^{*,k}$	$[-]$	Dimensionslose <i>Poynting</i> -Korrektur eines Reinstoffes i in d. Phase k
γ_i	$[-]$	Aktivitätskoeffizient d. Spezies i
γ_i^L	$[-]$	Aktivitätskoeffizient d. Spezies i in d. Flüssigkeitsphase
$\gamma_i^{\text{L,kom}}$	$[-]$	Kombinatorischer Anteil d. Aktivitätskoeffizienten d. Spezies i in d. Flüssigkeitsphase
$\gamma_i^{\text{L,res}}$	$[-]$	Residualer Anteil d. Aktivitätskoeffizienten d. Spezies i in d. Flüssigkeitsphase
ϵ	$[-]$	Fehler bzw. Iterationsgenauigkeit
ϵ^2	$[-]$	Quadratischer Fehler
ϵ_k^2	$[-]$	Quadratischer Fehler d. Versuchs k
ϵ^{VA}	$[-]$	Varianz
ϵ^{SW}	$[-]$	Standardabweichung
ε^F	$[-]$	Bettporosität (Porosität d. Festbettes)
$\varepsilon^{F,\infty}$	$[-]$	Porosität eines unendlich ausgedehnten Festbettes
ε^P	$[-]$	Partikelporosität
ε^k	$[-]$	Porosität d. Phase k
η^k	$[\text{Pa s}^{-1}]$	Dynamische Viskosität d. Phase k
η_i^k	$[\text{Pa s}^{-1}]$	Dynamische Viskosität d. Spezies i in d. Phase k
$\overline{\eta}^F$	$[\text{Pa s}^{-1}]$	Mittlere dynamische Viskosität d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
Θ_i	$[-]$	Bedeckungsgrad d. Spezies i auf d. Adsorbens
θ_i	$[-]$	Relativer Sättigungsdruck d. Spezies i
ϑ	$[\text{m}]$	Azimutale Winkelkoordinate im zylindrischen Koordinatensystem
ϑ_i	$[\text{J, kg, m, s}]$	Basisfunktion
κ^k	$[\text{m}^2]$	Permeabilität d. Phase k
Λ_i	$[\text{m}]$	Mittlere freie Weglänge d. Spezies i
λ	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitungskoeffizient
λ^0	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitungskoeffizient eines undurchströmten Festbettes
λ^k	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitungskoeffizient d. Phase k
λ_{ξ}^k	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitungskoeffizient d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\lambda_{\xi}^{k,\text{eff}}$	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Effektiver Wärmeleitungskoeffizient d. Phase k in d. Koordinate ξ
λ_i^k	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitungskoeffizient d. Spezies i in d. Phase k
$\overline{\lambda}^F$	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Mittlerer Wärmeleitungskoeffizient d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
$\hat{\lambda}^k$	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitungstensor d. Phase k
$\hat{\lambda}^{k,\text{eff}}$	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Effektiver Wärmeleitungstensor d. Phase k
μ_i	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Potenzial d. Spezies i
μ_i^*	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Reinstoffpotenzial d. Spezies i
$\mu_i^{*,\text{IG}}$	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Reinstoffpotenzial d. Spezies i idealer Gase
μ_i^k	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Potenzial d. Spezies i in d. Phase k
μ_i^E	$[\text{J mol}^{-1}]$	Exzess-Anteil d. chemischen Potenzials d. Spezies i
μ_i^{IG}	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Potenzial d. Spezies i idealer Gase
μ_i^{IM}	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Potenzial d. Spezies i einer idealen Mischung
ν_i	$[-]$	Stöchiometrischer Koeffizient d. Spezies i
ν^k	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Kinematischen Viskosität d. Phase k
$\overline{\nu}^F$	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Kinematischen Viskosität d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
$\hat{\Pi}^k$	$[\text{N m}^{-2}]$	Spannungstensor in d. Phase k
ξ	$[\text{m}]$	Koordinate eines mehrdimensionalen Raumes
ρ	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte

ρ^k	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte in d. Phase k
$\rho_\#$	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte gemäß $\#$
ρ_i^k	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte d. Spezies i in d. Phase k
ρ_K^V	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte d. Kraftstoffdampfes
$\rho^{k,\text{eff}}$	$[\text{kg m}^{-3}]$	Effektive Dichte d. Phase k
$\rho^{\text{LP,ref}}$	$[\text{kg m}^{-3}]$	Referenz-Flüssigkeitsdichte im PCM
$\rho_{s,i}$	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte d. Spezies i im Sättigungszustand
$\bar{\rho}_i^k$	$[\text{mol m}^{-3}]$	Moldichte bzw. Konzentration d. Spezies i in d. Phase k
$\bar{\rho}^F$	$[\text{kg m}^{-3}]$	Mittlere Dichte d. Fluidgemisches an d. Adsorberoberfläche
σ^{BET}	$[\text{m}^2 \text{kg}^{-1}]$	Spezifische aktive Oberfläche nach d. BET-Methode
σ_{ii}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Normalspannung d. ii -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
σ_{ij}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Schubspannung d. ij -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
σ_{ji}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Schubspannung d. ji -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
σ_{jj}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Normalspannung d. jj -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
ς	$[\text{m}]$	Partikelkoordinate
ς_j	$[-]$	Anzahl an Strukturgruppen
τ^P	$[-]$	Tortuosität im Partikel
τ_i	$[\text{Pa m}^6]$	Temperaturabhängiger Korrekturfaktor einer EOS
τ_{ii}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Viskose Normalspannung d. ii -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
τ_{ij}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Viskose Schubspannung d. ij -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
τ_{ji}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Viskose Schubspannung d. ji -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
τ_{jj}^k	$[\text{N m}^{-2}]$	Viskose Normalspannung d. jj -Ebene eines Bilanzelementes in d. Phase k
τ_{KV}^P	$[-]$	Tortuosität im Partikel d. konvektiven Strömung
$\hat{\tau}^k$	$[\text{N m}^{-2}]$	Viskoser Spannungstensor in d. Phase k
Υ_j	$[-]$	Anzahl an Strukturgruppen vom Typ j
\varkappa	$[\text{m}]$	Ortsdiskretisierungslänge
\varkappa^{ref}	$[\text{m}]$	Referenz-Ortsdiskretisierungslänge
ϕ	$[-]$	Phasenanteil im PCM
φ_i	$[-]$	Fugazitätskoeffizient d. Spezies i
φ_i^*	$[-]$	Reinstofffugazitätskoeffizient d. Spezies i
$\varphi_i^{*,k}$	$[-]$	Reinstofffugazitätskoeffizient d. Spezies i in d. Phase k
φ_i^k	$[-]$	Fugazitätskoeffizient d. Spezies i in d. Phase k
$\varphi_{s,i}^*$	$[-]$	Gesättigte Reinstofffugazitätskoeffizient d. Spezies i
χ_i	$[-]$	Koeffizienten d. Nummer i im <i>Lagrange</i> -Polynome
χ_i^T	$[-]$	Testkoeffizienten d. Nummer i im <i>Lagrange</i> -Polynom
χ	$[-]$	Koeffizientenvektor der <i>Lagrange</i> -Polynome
Ψ^k	$[\text{J, kg, m, s}]$	Erhaltungsgröße/Zustandsgröße d. Phase k
$\dot{\Psi}^k$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Strom einer Erhaltungsgröße/Zustandsgröße d. Phase k
$\dot{\Psi}_A^k$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Austauschstrom einer Zustandsgröße d. Phase k
Ψ^k	$[\text{J, kg, m, s}]$	Zustandsvektor in d. Phase k
$\dot{\Psi}^k$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Zustandsvektorstrom in d. Phase k
$\dot{\Psi}^{V,k}$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Zustandsvektor d. Volumenkräfte in d. Phase k
$\dot{\Psi}_\xi^k$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Zustandsvektor d. Phase k in d. Koordinate ξ
$\dot{\Psi}_A^k$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Austauschzustandsvektor in d. Phase k
$\dot{\Psi}^k$	$[\text{J, kg, m, s}]$	Zustandstensor in d. Phase k
ψ^k	$[\text{J, kg, m, s}]$	Lösungsvariable in d. Phase k
ψ_\varkappa	$[\text{J, kg, m, s}]$	Diskrete Ansatzfunktion
Ω	$[-]$	Bilanzraum bzw. Rechengebiet
$\bar{\Omega}$	$[-]$	Bilanzraum bzw. Rechengebiet in natürlichem Koordinatensystem
Ω^k	$[-]$	Bilanzraum bzw. Rechengebiet in d. Phase k
ω^T	$[\text{J, kg, m, s}]$	Testfunktion
ω_i	$[-]$	Stoffspezifischer azentrischer Faktor d. Spezies i
ω_\varkappa^T	$[\text{J, kg, m, s}]$	Diskrete Testfunktion

Hochgestellte Indizes

Abkürzung	Bedeutung
*	In Bezug auf Typ, Eigenschaft oder Fall d. hier aufgeführten hochgestellten Indizes
0	Referenzzustand oder Anfangsbedingungen ($T^0 = 20$, $p^0 = 1,103$ bar)
*	Reinstoffindex
∞	Im Zustand d. unendlich ausgedehnten Schüttung
A	Adsorptiv
AB	Adsorber-Bodenstirnfläche
AD	Adsorber
AK	Adsorber-Kopfstirnfläche
AS	Adsorber-Axialsymmetrieachse
AM	Adsorbermantel
AD	Adsorber
aff	Affinität
aus	Am Ausgang oder Austritt bzw. Ablauf
AS	Adsorpt
DR	Nach <i>Dubinin & Radushkevich</i>
E	Exzessanteil
ein	Am Eingang oder Eintritt bzw. Zulauf
eff	Effektive Größe
end	Am Ende (im letzten Zeitschritt)
F	Fluidphase im Festbett (Bulk-Fluidphase)
FB	Festbett bzw. Sorptionsschüttung (Adsorbensschüttung)
FB1	Inneres Festbett bzw. innere Sorptionskammer
FB2	Äußeres Festbett bzw. äußere Sorptionskammer
fit	Angepasst
FK	Fluidkammern
FKL	Linke Fluidkammer
FKO	Obere Fluidkammer
FKR	Rechte Fluidkammer
FKU	Untere Fluidkammer
FKUL	Untere linke Fluidkammer
FKUR	Untere rechte Fluidkammer
GG	Gleichgewichtszustand
GS	Grenzschicht
id	Im Idealfall
IG	Ideales Gas
IM	Ideale Mischung
k	Phasenindex; Laufvariable f. innere Iteration; Gebietsindex
kom	Kombinatorischer Anteil
L	Flüssigkeitsphase bzw. Flüssigkeit
M	Mischung
MP	Mushy-Zone im PCM
MT	Motor-/Tankanschluss am Adsorber
LP	Flüssigkeitsphase im PCM
max	Maximalwert
min	Minimalwert
P	Partikelfase im Festbett
Pa	Polyamid-Feststoff
PCM	Phase change material (deut.: Phasenwechselmaterial)
Po	Pore
PF	Fluidphase im Partikel
PS	Feststoffphase im Partikel
PR	Nach <i>Peng & Robinson</i>
pri	Primär
ref	Im Referenzzustand
res	Residualer Anteil
RF	Reine Fluidphase (in Fluidkammern)
S	Adsorbens

SW	Standardabweichung
SP	Feststoffphase im PCM
sek	Sekundär
SRK	Nach <i>Soave-Redlich-Kwong</i>
T	Testfunktion
U	Umgebungsanschluss am Adsorber
V	Dampfphase bzw. Gasphase
VA	Varianz
VDW	Nach <i>Van-der-Waals</i>

Tiefgestellte Indizes

Abkürzung	Bedeutung
#	In Bezug auf d. Typ, Eigenschaft oder Fall d. hier aufgeführten tiefgestellten Indizes
∞	Umgebungsbedingung
A	Austausch
AD	Adsorber
AD1	Testphase d. Erstadsorption
AD2	Testphase d. Zeitadsorption
ADW	Adsorberwand
Ad	Adsorption
Ak	Akkumulation
AS	Adsorpt
Av	Aktivierung
B	n-Butan
BET	Nach <i>Brunauer, Emmett & Teller</i>
Bo	Auftrieb (engl.: buoyancy)
BV	Bettvolumen
c	Kritische Größe
CK	Nach <i>Carman-Kozeny</i>
D	Diffusionsbedingt
DB	Durchbruch
DB1	Durchbruch im inneren Festbett
DB2	Durchbruch im äußeren Festbett
DE	Desorptionsphase
DE1	Testphase d. Zwischendesorption
DI	Diurnal-Test (Tankatmungsprüfung) als Teil d. SHED-Test
Di	Nach <i>Dirichlet</i>
Dis	Dispersionsbedingt
DOF	Degrees of freedom (deut. Freiheitsgrade)
DM	Durchflussmesser
DT	Dichte
DV	Dynamische Viskosität
DWV	Dreiwegeventil
E	Elemente
Ex	Experiment
eq	Äquivalent zur Kugelgeometrie
F	In Bezug auf d. Kraft
f	Formation bzw. Phasenwechsel
Fo	Nach <i>Forchheimer</i>
G	In Bezug auf d. Strukturgruppe
GK	In Bezug auf d. Gleichgewichtskonstante
ges	Gesamt
h	Bezogen auf Enthalpie
HS	Hot-Soak-Test als Teil d. SHED-Test
HW	Horizontale Wand bzw. Oberfläche
I	Inertgas
i	Laufvariable f. Spezies; allgemeine Laufvariable; Flächenkoordinate

In	Inhibition
j	Laufvariable f. Spezies; Laufvariable f. Strukturgruppe; Flächenkoordinate
K	Kraftstoff; in Bezug auf d. Komponente
k	Laufvariable f. Spezies;
KD	<i>Knudsen</i> -Diffusion
KN	Knoten
KV	Konvektionsbedingt
LB	Lochblech
LV	Lösungsvariablen
m	In d. Adsorbermitte bzw. Adsorber-Symmetrieachse
m	Reaktionsordnung; Laufvariable f. Strukturgruppe; Laufvariable f. äußere Iteration
MD	Freie Molekulardiffusion
MT	Motor-/Tankanschluss am Adsorber
MTW	Wand am Motor-/Tankanschluss d. Adsorbers
N	Stickstoff
Ne	Nach <i>Neumann</i>
n	Maximalanzahl
O	Oberfläche d. Adsorber
OFK	Obere Fluidkammer
PCM	Phase change material (deut.: Phasenwechselmaterial)
PCW	Wand d. PCM-Kammer
PD	Porendiffusion
q	Quelle
R	In Bezug auf d. Bilanzräume
r	reduzierte Größe
RL	Running-Loss-Test (Regenerationsphase) als Teil d. SHED-Test
s	Im Sättigungszustand bzw. Siedezustand
SD	Oberflächendiffusion
SK	Sorptionskammer (entspricht Festbett)
SK1	Innere Sorptionskammer (entspricht innerem Festbett)
SK2	Äußere Sorptionskammer (entspricht äußerem Festbett)
So	Bzgl. d. Sorption
St	Wärmestrahlungsbedingt
STK	Bzgl. d. Stofftransportkoeffizienten
T	Tank
u	Bezogen auf innere Energie
U	Umgebungsanschluss am Adsorber
UFK	Untere Fluidkammer
V	Zustand d. Verdampfung
VK	Vorkonditionierung (Beladungsphase) als Teil d. SHED-Test
VW	Vertikale Wand bzw. Oberfläche
VS	Vehicle-Soak-Test als Teil d. SHED-Test
Wl	Wärmeleitung
Wk	Wärmekapazität
X	In Bezug auf d. Beladung

Akronyme

Abkürzung	Bedeutung
AD	Adsorber
AD1	Testphase d. Erstadsorption
AD2	Testphase d. Zeitadsorption
AK	Aktivkohle
AKF	Aktivkohlefilter
AKM	Aktivkohle-Monolith
AKN	Aktivkohle-Faser
AKP	Aktivkohle-Partikel
AKZ	Arbeitskapazität d. Adsorbers

AP	Adsorberpolymere
APH	Adsorberpolymere aus hypervverzweigtem Polystyrol
BDF2	Backward differentiation formula 2 (deut.: Rückwärts-Differenzierungsverfahren 2. Ordnung)
BET	<i>Brunauer, Emmett & Teller</i>
BZ	Beladene Zone im Festbett
CAD	Computer-aided design (deut.: Computergestütztes Design)
CARB	California Air Resources Board (deut.: Luftreinhaltungskommission Kaliforniens)
CA-2D	Zwei-Tage-SHED-Test nach d. CARB-Gesetzgebung
CA-3D	Drei-Tage-SHED-Test nach d. CARB-Gesetzgebung
CAE	Computer aided engineering (deut.: Computergestützte Entwicklung)
CA-PK	Vorgeschriebener Prüfkraftstoff d. CARB-Gesetzgebung
CAS	Chemical Abstracts Service
CA-TK	Testkraftstoff in Anlehnung an d. CARB-Gesetzgebung
DE1	Testphase d. Zwischendesorption
DI	Diurnal-Test (Tankatmungsprüfung) als Teil d. SHED-Test
DOF	Degrees of freedom (deut.: Freiheitsgrade)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (deut.: dynamische Differenzkalorimetrie)
EB	Energiebilanz
ECE	Economic Comission for Europe (deut.: Wirtschaftskommission für Europa)
EEA	European Environment Agency (deut.: Europäische Umweltagentur)
EHCM	Effective-Heat-Capacity-Methode (deut.: Effektive-Wärmekapazität-Methode)
EM	Elektromotor
EOS	Equation of state (deut.: Zustandsgleichung)
EPA	Environmental Protection Agency (deut.: Umweltschutzbehörde)
EPM	Enthalpy-Porosity-Methode (deut.: Enthalpie-Porositäts-Methode)
EU-1D	Ein-Tage-SHED-Test nach d. UN/ECE-Gesetzgebung
EU-PK	Vorgeschriebener Prüfkraftstoff d. UN/ECE-Gesetzgebung
EU-TK	Testkraftstoff in Anlehnung an UN/ECE-Gesetzgebung
EUDC	Extra Urban Driving Cycle (deut.: Zusätzlicher Außerortszyklus)
EVOH	Ethylen-Vinyl-Alkohol
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIV	Fuel Tank Isolation Valve (deut.: Kraftstofftank-Isolier-Ventil)
FTP72	Federal Test Procedure Type 72 (deut.: bundesamtliche Testprozedur d. Typs 72)
FTP72	Federal Test Procedure Type 75 (deut.: bundesamtliche Testprozedur d. Typs 75)
FVM	Finite-Volumen-Methode
GC	Gaschromatograf
HC	Hydrocarbons (deut.: Kohlenwasserstoffe)
HDPE	High-density polyethylene (deut.: Polyethylen hoher Dichte)
HDT	Heavy-duty trucks (deut.: schwere Nutzfahrzeuge)
HS	Hot-Soak-Test als Teil d. SHED-Test
HV	Hypervverzweigtes Polymer
IAS	Ideal Adsorbed Solution
IB	Impulsbilanz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KB	Komponentenbilanz
KG	Kontinuitätsgleichung
LEV	Low-emission vehicle (deut.: Gering-Emissionsfahrzeuge)
LDF	Linear-Driving-Force (deut.: Lineare Triebkraft)
LDT	Light-duty trucks (deut.: leichte Nutzfahrzeuge)
LGS	Lineares Gleichungssystem
LUB	Length of unused bed (deut.: Länge des ungenutzten Festbettes)
MCM	Mobil Composition of Matter (deut.: Mobil-kristallines Material)
MT	Motor-Tankanschluss
RDW	Rest d. Welt
RL	Running-Loss-Test (deut.: Testphase im Fahrzustand)
RVP	Reid vapor pressure (deut.: Reid-Dampfdruck)
SG	Silicagel
SGA	Silicagel-Aerogel
SGM	Silicagel-MCM
SHED	Sealed Housing for Evaporation Determination (deut.: Gasdichte Kammer zur Verdampfungsbestimmung)

SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>
ORVR	On Board Refueling Vapor Recovery (deut.: Im Fahrzeug Betankungs-bedingte Dampfückgewinnung)
MCM	Mobil Composition of Matter (deut.: Mobil-Komposit-Material)
MDT	Medium-duty trucks (deut.: mittelschwere Nutzfahrzeuge)
MOF	Metal Organic Framework (deut.: Metall-organisches Gerüst)
MTZ	Massentransferzone im Festbett
NEDC	New European Driving Cycle (deut.: Neuer Europäischer Fahrzyklus)
NYCC	New York City Cycle (deut.: Zyklus d. Stadt New York)
PAN	Polyacrylnitril
PC	Passenger cars (deut.: Personenkraftwaagen)
PCM	Phase change material (deut.: Phasenwechselmaterial)
PDG	Partielle Differenzialgleichung
PDGS	Partielles Differenzialgleichungssystem
PGF	Phasengrenzfläche
PKW	Personenkraftwagen
PR	<i>Peng & Robinson</i>
PSA	Pressure swing adsorption (deut.: Druckwechseladsorption)
PTC	Positive Temperature Coefficient (deut.: Positiver Temperaturkoeffizient)
RL	Running-Loss-Test (Regenerationsphase) als Teil d. SHED-Test
ROZ	Oktanzahl (engl.: Research Octane Number (RON))
TDI	Index d. thermodynamischen Stoffdatenbank
TES	Tankentlüftungssystem
TEV	Tankentlüftungsventil
U	Umgebungsanschluss
UB	Unbeladene Zone im Festbett
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients
UN/ECE	United Nations Economic Commission for Europe (deut.: Wirtschaftskommission für Europa d. Vereinten Nationen)
VAL-HSV	Validierungsprüfzyklus mit hoher Spülrate
VAL-NSV	Validierungsprüfzyklus mit niedriger Spülrate
VDW	<i>Van-der-Waals</i>
VM	Verbrennungsmotor
VLE	Vapor Liquid Equilibrium (deut.: Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht)
VK	Vorkonditionierung (Beladungsphase) als Teil d. SHED-Test
VOC	Volatile organic compounds (deut.: leichtflüchtige organische Komponenten)
VOF	Volume-of-Fluid (deut.: Fluidvolumenanteil)
VS	Vehicle-Soak-Test als Teil d. SHED-Test
WC-3D	Drei-Tage-SHED-Test als Worst-Case-Szenario
XFEM	The extended finite element method (deut.: die erweiterte Finite-Elemente-Methode)
ZE	Zeolith
ZEF	Zeolith-Faujasite (auch Y-Zeolith genannt)
ZEP	Zeolith-Pentasile (auch ZSM-5 genannt)
ZEV	Zero-emission vehicle (deut.: emissionslose Fahrzeuge)
ZSM	Zeolte Socony Mobil

Literaturverzeichnis

- [1] EUROPÄISCHES PARLAMENT & RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: *Verminderung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen*. Verordnung, 2009. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=URISERV:mi0046>
- [2] ERDMANN, G. & WIESENBERG, R.: Emissionsgesetzgebung und alternative Automobilantriebe in Kalifornien. In: *ATZ-Automob. Z.* 100 (1998), Nr. 5, 356-362. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03223405>
- [3] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: *Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. August 2014*. Verordnung, 2014. http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_21/BJNR017300992.html
- [4] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: *Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen oder Lagern von Ottokraftstoffen, Kraftstoffgemischen oder Rohbenzin) in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. August 2014*. Verordnung, 2014. http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_20_1998/BJNR117400998.html
- [5] TUMBRINK, M. (Hrsg.): Filtersysteme im Automobil: Innovative Lösungsansätze für die Automobilindustrie. In: *Haus der Technik* Bd. 17. Renningen : Expert, 2002. – ISBN 978-3816921240
- [6] ELECTRONIC CODE OF FEDERAL REGULATIONS: *40 CFR §86 - Control of Emissions From New Highway Vehicles and Engines*. Gesetzgebung, 2015. http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr86_main_02.tpl
- [7] MARTINI, G. ; MANFREDI, U. ; ROCHA, M. & MAROTTA, A.: Review of the European Test Procedure for Evaporative Emissions: Main Issues and Proposed Solutions: EUR - Scientific and Technical Research Reports / Joint Research Centre of the European Commission, 2012. <http://dx.doi.org/10.2788/72123>. Luxemburg (LUX), (JRC77061). – Technischer Bericht
- [8] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Evaporative Emissions from In-Use Vehicles: Test Fleet Expansion (CRC E-77-2b): Final Report / U.S. Environmental Protection Agency, 2010. <http://www3.epa.gov/otaq/emission-factors-research/documents/420r10025.pdf>. USA, (EPA-420-R-10-025). – Technischer Bericht
- [9] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD: *LEV II and CAP 2000 Amendments Final Regulation Order*. Vorschrift, 1999. <http://www.arb.ca.gov/regact/levii/levii.htm>

- [10] HEDWIG, M.: *CATIA V5 CAD-Zeichnung aus einem Porsche 911-Serienfahrzeug*. Internes Dokument (Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG), 2014
- [11] ELLIS, T.: Structural and Material Features that Influence Emissions From Thermoplastic Multilayer Fuel Tanks. In: *SAE Tech. Pap.* 1 (2003), Nr. 1121, 1-9. <http://dx.doi.org/10.4271/2003-01-1121>
- [12] DR. ING. H.C. F. PORSCHE AKTIENGESELLSCHAFT & MENKE, A. (Erfinder): *Drucktank-system*. Schutzrecht, 18.06.2014. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=102012112355A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. DE102012112355 A1
- [13] BMW AG ; KRAMMER, DR. J. ; MARSCHNER, A. & SCHREIBER, N. (Erfinder): *Drucktank-System für ein Kraftfahrzeug, insbesondere mit Hybridantrieb*. Schutzrecht, 05.02.2009. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=102007036112A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. DE102007036112 A1
- [14] DAIMLER AG ; BOHL, M. ; DEIBELE, B. ; EDIGER, B. ; KASTNER, J. ; LEUCHTENBERG, S. et al. (Erfinder): *Tanksystem mit Tankentlüftung und Verfahren zum Betreiben eines Tanksystems mit Tankentlüftung*. Schutzrecht, 10.02.2011. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=102009036262A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. DE102009036262 A1
- [15] ALTSTÄDT, V. & MANTEY, A.: *Thermoplast-Schaumspritzgießen*. München : Carl Hanser, 2010. – ISBN 978-3446412514
- [16] HANDSCHKE, A. & MITZLER, J.: Physikalisches Schäumen ganz leicht gemacht. In: *Kunststoffe* 10 (2012), 151-156. <https://www.kunststoffe.de/kunststoffe-zeitschrift/archiv/artikel/thermoplast-schaumspritzgießen-physikalisches-schäumen-ganz-leicht-gemacht-534237.html>
- [17] CZICHOS, H. & HENNECKE, M (Hrsg.): *Hütte - Das Ingenieurwissen*. 34. Aufl. Berlin : Springer, 2012. – ISBN 978-3642228506
- [18] KUHN, J. ; EBERT, H.-P ; ARDUINI-SCHUSTER, M. C. ; BÜTTNER, D. & FRICKE, J.: Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations. In: *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 35 (1992), Nr. 7, 1795-1801. [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(92\)90150-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(92)90150-Q)
- [19] DOMININGHAUS, H. ; EYERER, P. ; ELSNER, P. & HIRTH, T. (Hrsg.): *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 6. Aufl. Berlin : Springer, 2005. – ISBN 978-3540264330
- [20] ZHANG, R. ; FENG, J. ; CHENG, X. ; GONG, L. ; LI, Y. & ZHANG, H.: Porous thermal insulation materials derived from fly ash using a foaming and slip casting method. In: *Energ. Buildings* 81 (2014), Nr. 0, 262-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.06.028>
- [21] QI, Z. ; HUANG, D. ; HE, S. ; YANG, H. ; HU, Y. ; LI, L. et al.: Thermal Protective Performance of Aerogel Embedded Firefighter's Protective Clothing. In: *J. Eng. Fiber. Fabr.* 8 (2013), Nr. 2, 134-139. <http://www.jeffjournal.org>
- [22] ZHAO, J.-J. ; DUAN, Y.-Y. ; WANG, X.-D. & WANG, B.-X.: Radiative properties and heat transfer characteristics of fiber-loaded silica aerogel composites for thermal insulation. In: *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 55 (2012), Nr. 20, 5196-5204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.05.022>

- [23] DI, X. ; GAO, Y. ; BAO, C. & MA, S.: Thermal insulation property and service life of vacuum insulation panels with glass fiber chopped strand as core materials. In: *Energ. Buildings* 73 (2014), Nr. 0, 176-183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.01.010>
- [24] KALNÆS, S. E. & JELLE, B. P.: Vacuum insulation panel products: A state-of-the-art review and future research pathways. In: *Appl. Energ.* 116 (2014), Nr. 0, 355-375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.032>
- [25] DR. ING. H.C. F. PORSCHE AKTIENGESSELLSCHAFT ; MENKE, A. & MOSER, B. (Erfinder): *Kraftstofftank mit einer Kühleinrichtung*. Schutzrecht, 20.01.2011. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=102009033381A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. DE102009033381 A1
- [26] AUDI AG & HAGEN, H. (Erfinder): *Vorrichtung zur Kühlung und Kondensation von Kraftstoffdämpfen*. Schutzrecht, 21.06.2012. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=102010055315A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. DE102010055315 A1
- [27] WILLIAMS, R. & CLONTZ, C.: Impact and Control of Canister Bleed Emissions. In: *SAE Tech. Pap.* 01 (2001), Nr. 0733, 1-11. <http://dx.doi.org/10.4271/2001-01-0733>
- [28] JOHNSON, P. ; JAMROG, J. & LAVOIE, G.: Activated Carbon Canister Performance During Diurnal Cycles: An Experimental and Modeling Evaluation. In: *SAE Tech. Pap.* 971651 (1997), 253-263. <http://dx.doi.org/10.4271/971651>
- [29] YANG, R. T.: *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. USA : John Wiley & Sons, Inc., 2003. – ISBN 978-0471444091
- [30] KAST, W.: *Adsorption aus der Gasphase ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim : Wiley-VCH, 1988. – ISBN 978-3527267194
- [31] TIEN, C.: Adsorption Calculations and Modeling. In: BRENNER, H. (Hrsg.): *Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering*. Boston (USA) : Butterworth-Heinemann, 1994. – ISBN 978-0750691215
- [32] SCHÖNBUCHER, A.: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Bd. 21. Berlin : Springer, 2002. – ISBN 978-3642563089
- [33] BATHEN, D. & BREITBACH, M.: *Adsorptionstechnik*. Berlin : Springer, 2001. – ISBN 978-3642182358
- [34] STEINBERG, P. (Hrsg.): Wärmemanagement des Kraftfahrzeugs IX: Energiemanagement. In: *Haus der Technik* Bd. 135. Cottbus : Expert, 2014. – ISBN 978-3816932758
- [35] LIEBL, J. ; LEDERER, M. ; ROHDE-BRANDENBURGER, K. ; BIERMANN, J.-W. ; ROTH, M. & SCHÄFER, H.: *Energiemanagement im Kraftfahrzeug: Optimierung von CO₂-Emissionen und Verbrauch konventioneller und elektrifizierter Automobile*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978-3658044510
- [36] CASANO, G. & PIVA, S.: Experimental investigation of the performance of a thermoelectric generator based on Peltier cells. In: *Exp. Therm. Fluid Sci.* 35 (2011), Nr. 4, 660-669. <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2010.12.016>

- [37] MANNELLA, G. A. ; LA CARRUBBA, V. & BRUCATO, V.: Peltier cells as temperature control elements: Experimental characterization and modeling. In: *Appl. Therm. Eng.* 63 (2014), Nr. 1, 234-245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.069>
- [38] TATARINOV, D. ; BASTIAN, G. & SCHRAMM, D.: Thermoelektrische Systeme zur Energierückgewinnung im Kraftfahrzeug. In: PROFF, H. ; SCHÖNHARTING, J. ; SCHRAMM, D. & ZIEGLER, J. (Hrsg.): *Zukünftige Entwicklungen in der Mobilität*. Wiesbaden : Springer Gabler, 2012. – ISBN 978-3834932327
- [39] INERGY AUTOMOTIVE SYSTEMS RESEARCH & POTIER, V. (Erfinder): *Canister heater*. Schutzrecht, 07.04.2009. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=7513244B2&KC=B2&FT=D>. – Nr. US7513244 B2
- [40] HUYBRECHTS, B. ; ISHIZAKI, K. & TAKATA, M.: The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate. In: *J. Mater. Sci.* 30 (1995), Nr. 10, 2463-2474. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00362121>
- [41] YUAN, Q. ; PU, Y. & CAO, B.: Effects of different bismuth-based compounds additives on the positive temperature coefficient effect of BaTiO₃ ceramics. In: *Mater. Lett.* 86 (2012), 115-118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.017>
- [42] CHENG, W.-L. ; YUAN, S. & SONG, J.-L.: Studies on preparation and adaptive thermal control performance of novel PTC (positive temperature coefficient) materials with controllable Curie temperatures. In: *Energy* 74 (2014), Nr. 0, 447-454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.07.009>
- [43] RATHOD, M. K. & BANERJEE, J.: Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 18 (2013), Nr. 0, 246-258. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.022>
- [44] SHARMA, A. ; TYAGI, V. V. ; CHEN, C. R. & BUDDHI, D.: Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13 (2009), Nr. 2, 318-345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>
- [45] ABHAT, A.: Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. In: *Sol. Energy* 30 (1983), Nr. 4, 313-332. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X\(83\)90186-X](http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X(83)90186-X)
- [46] PIELICHOWSKA, K. & PIELICHOWSKI, K.: Phase change materials for thermal energy storage. In: *Prog. Mater. Sci.* 65 (2014), 67-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.005>
- [47] JANKOWSKI, N. R. & MCCLUSKEY, F. P.: A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering. In: *Appl. Energ.* 113 (2014), Nr. 0, 1525-1561. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.026>
- [48] ZHOU, D. ; ZHAO, C. Y. & TIAN, Y.: Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. In: *Appl. Energ.* 92 (2012), 593-605. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>
- [49] KENISARIN, M. & MAHKAMOV, K.: Solar energy storage using phase change materials. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11 (2007), Nr. 9, 1913-1965. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.005>

- [50] AGYENIM, F. ; HEWITT, N. ; EAMES, P. & SMYTH, M.: A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010), Nr. 2, 615-628. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.015>
- [51] WHIFFEN, T. R. & RIFFAT, S. B.: A review of PCM technology for thermal energy storage in the built environment: Part I. In: *Int. J. Low-Carbon Tech.* 8 (2012), Nr. 3, 147-158. <http://dx.doi.org/10.1093/ijlct/cts021>
- [52] BARRENECHE, C. ; NAVARRO, H. ; SERRANO, S. ; CABEZA, L. F. & FERNÁNDEZ, A. I.: New Database on Phase Change Materials for Thermal Energy Storage in Buildings to Help PCM Selection. In: *Energy Procedia* 57 (2014), 2408-2415. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.249>
- [53] THÜRINGER ENERGIE- UND GREENTECH-AGENTUR: Thüringer Wertschöpfungsketten auf Basis von Materialinnovationen: Untersuchung zu Zielmärkten für Phasenwechselmaterialien / Thüringer Energie- und GreenTech-Agentur, 2011. http://www.thega.de/fileadmin/thega/pdf/projekte/pcm/Studie_PCM.pdf. Thüringen, (25.10.2011). – Technischer Bericht
- [54] STORE HEAT AND PRODUCE ENERGY, INC. ; PITTEL, A. ; RAFALOVICH, A. P. & CATHCART, J. D. (Erfinder): *Thermally-managed fuel vapor recovery canister*. Schutzrecht, 19.01.1999. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5861050A&KC=A&FT=D>. – Nr. US5861050 (A)
- [55] OSAKA GAS CO., LTD. & SEKI, K. (Erfinder): *Adsorbent of latent-heat storage type for canister and process for producing the same*. Schutzrecht, 15.02.2012. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=1536128B1&KC=B1&FT=D>. – Nr. EP1536128 B1
- [56] AISAN KOGYO KABUSHIKI KAISHA ; MANI, T. & KOSUGI, R. (Erfinder): *Trap canister for adsorbing fuel vapor*. Schutzrecht, 10.10.2013. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=2013263741A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. US20130263741 A1
- [57] MAHLE FILTER SYSTEMS JAPAN CORPORATION ; OSAKA GAS CO., LTD. ; YAMAZAKI, K. ; HASUMI, T. & SEKI, K. (Erfinder): *Canister*. Schutzrecht, 09.06.2009. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=7543574B2&KC=B2&FT=D>. – Nr. US7543574 B2
- [58] WADE, W.: Factors Influencing Vehicle Evaporative Emissions. In: *SAE Tech. Pap.* 670126 (1967), 1-13. <http://dx.doi.org/10.4271/670126>
- [59] LATHAM, S. & BOULTER, P. G.: Emission factors 2009: Report 7 - a review of the NAEI methodology for modelling evaporative emissions: Published Project Report / Transport Research Laboratory, 2009. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/4253/report-7.pdf. Bracknell (UK), (PPR360). – Technischer Bericht. – ISBN 978-1-84608-823-0

- [60] HAUSBERGER, S.; WIESMAYR, J. ; BUKVAREVIC, E., TRIPOLD, W. & BRENNER, J.: Evaporative emissions of vehicles: Final Report for ARTEMIS / Technische Universität Graz, 2005. https://online.tugraz.at/tug_online/fdb_detail.ansicht?cvfanr=F11764&cvorgnr=21&sprache=2. Graz (AUT), (WP 400). – Technischer Bericht
- [61] KOEHL, W.: Mathematical Models for Prediction of Fuel Tank and Carburetor Evaporation Losses. In: *SAE Tech. Pap.* 690506 (1969), 19-23. <http://dx.doi.org/10.4271/690506>
- [62] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Nonroad Evaporative Emission Rates NR-012c / U.S. Environmental Protection Agency, 2005. <http://www3.epa.gov/otaq/models/nonrdmdl/nonrdmdl2005/420r05020.pdf>. USA, (EPA420-R-05-020). – Technischer Bericht
- [63] SAMULSKI, M.: Characterization and Control of Evaporative Emissions from Fuel Tanks in Nonroad Equipment. In: *SAE Tech. Pap.* 34 (2006), Nr. 94, 1-23. <http://dx.doi.org/10.4271/2006-32-0094>
- [64] DARLINGTON, T. ; PLATTE, L. & SHIH, C.: Effects of Fuel Volatility and Temperature on Vehicle Evaporative Emissions. In: *SAE Tech. Pap.* 860529 (1986), 1-11. <http://dx.doi.org/10.4271/860529>
- [65] REDDY, S.: Evaporative Emissions from Gasolines and Alcohol-Containing Gasolines with Closely Matched Volatilities. In: *SAE Tech. Pap.* 861556 (1986), 1-22. <http://dx.doi.org/10.4271/861556>
- [66] REDDY, S.: A New Correlation for Predicting Average Vehicle Evaporative Emissions as a Function of Fuel Volatility. In: *SAE Tech. Pap.* 881592 (1998), 1-8. <http://dx.doi.org/10.4271/881592>
- [67] REDDY, S.: Prediction of Fuel Vapor Generation From a Vehicle Fuel Tank as a Function of Fuel RVP and Temperature. In: *SAE Tech. Pap.* 892089 (1989), 1-12. <http://dx.doi.org/10.4271/892089>
- [68] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Evaporative Emissions from On-road Vehicles in MOVES2014 / U.S. Environmental Protection Agency, 2014. <http://www3.epa.gov/otaq/models/moves/documents/420r14014.pdf>. USA, (EPA-420-R-14). – Technischer Bericht
- [69] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD: TP-933 Test Procedure for Determining Evaporative Emissions from Off-Highway Recreational Vehicles / California Air Resources Board, 2013. <http://www.arb.ca.gov/regact/2013/ohrv2013/ohrvattachb.pdf>. USA, . – Verordnung
- [70] REDDY, S.: Mathematical Models for Predicting Vehicle Refueling Vapor Generation. In: *SAE Tech. Pap.* 1 (2012), Nr. 1279, 1-9. <http://dx.doi.org/10.4271/2010-01-1279>
- [71] REDDY, S.: Understanding and Designing Automotive Evaporative Emission Control Systems. In: *SAE Tech. Pap.* 1700 (2012), 1-9. <http://dx.doi.org/10.4271/2012-01-1700>
- [72] REDDY, S.: Small SI Engine Evaporative Emission Control. In: *SAE Tech. Pap.* 32 (2012), Nr. 39, 1-7. <http://dx.doi.org/10.4271/2012-32-0039>
- [73] YAMADA, H.: Contribution of evaporative emissions from gasoline vehicles toward total VOC emissions in Japan. In: *Sci. Total Environ.* 449 (2013), Nr. 0, 143-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.045>

- [74] MELLIOS, G. & SAMARAS, Z.: An empirical model for estimating evaporative hydrocarbon emissions from canister-equipped vehicles. In: *Fuel* 86 (2007), Nr. 15, 2254-2261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.01.031>
- [75] MELLIOS, G. ; SAMARAS, Z. ; MARTINI, G. ; MANFREDI, U. ; MCARRAGHER, S. & ROSE, K.: A vehicle testing programme for calibration and validation of an evaporative emissions model. In: *Fuel* 88 (2009), Nr. 8, 1504-1512. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.03.018>
- [76] REDDY, S.: A Model for Estimating Vapor Pressures of Commingled Ethanol Fuels. In: *SAE Tech. Pap.* 1 (2007), Nr. 4006, 1-9. <http://dx.doi.org/10.4271/2007-01-4006>
- [77] LAVOIE, G.; IMAI, Y. & JOHNSON, P.: A Fuel Vapor Model (FVSMOD) for Evaporative Emissions System Design and Analysis. In: *SAE Tech. Pap.* 982644 (1998), 9-22. <http://dx.doi.org/10.4271/982644>
- [78] LAVOIE, G.; JOHNSON, P. & HOOD, J.: Carbon canister modeling for evaporative emissions: adsorption and thermal effects. In: *SAE Tech. Pap.* 961210 (1996), 1-24. <http://dx.doi.org/10.4271/961210>
- [79] RUTHVEN, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York (USA) : John Wiley & Sons, 1984. – ISBN 978-0471866060
- [80] MERSMANN, A. ; MÜNSTERMANN, U. & SCHADL, J.: Trennen von Gasgemischen durch Adsorption. In: *Chem. Ing. Tech.* 55 (1983), Nr. 6, 446-458. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330550605>
- [81] SCHLÜNDER, E.-U. & TSOTSAS, E.: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Stuttgart : Georg Thieme, 1988. – ISBN 978-3137130017
- [82] SOHNEMANN, J.: *Untersuchungen zur Adsorption in Aktivkohlebehältern ottomotorisch betriebener Personenkraftwagen*, Technische Universität Dortmund, Dissertation, 2005
- [83] BART, H.-J. ; GERMERDONK, R. & NING, P.: Numerical simulation of toluene adsorption on activated carbon in a technical column in low concentration range. In: *Chem. Eng. Technol.* 19 (1996), Nr. 4, 347-356. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.270190408>
- [84] BART, H.-J. ; GERMERDONK R. & NING, P.: Two-dimensional non-isothermal model for toluene adsorption in a fixed-bed adsorber. In: *Chem. Eng. Process.* 35 (1996), Nr. 1, 57-64. [http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701\(95\)04114-1](http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701(95)04114-1)
- [85] SIAHPOOSH, M. ; FATEMI, S. & VATANI, A.: Mathematical Modeling of Single and Multi-Component Adsorption Fixed Beds to Rigorously Predict the Mass Transfer Zone and Breakthrough Curves. In: *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 28 (2009), Nr. 3, 25-44. http://www.ijcce.ac.ir/article_6844_1303.html
- [86] KWAPINSKI, W. ; SALEM, K. ; MEWES, D. & TSOTSAS, E.: Thermal and flow effects during adsorption in conventional, diluted and annular packed beds. In: *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010), Nr. 14, 4250-4260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.04.017>
- [87] VORTMEYER, D.: Die mathematische Modellierung von Reaktions- und Austauschprozessen in durchströmten Festbetten unter Berücksichtigung von ungleichmäßigen Strömungsverteilungen. In: *Heat Mass. Transfer* 21 (1987), Nr. 4, 247-257. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01004027>

- [88] CHAHBANI, M. H. & TONDEUR, D.: Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. In: *Sep. Purif. Technol.* 20 (2000), Nr. 2 – 3, 185-196. [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00108-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00108-8)
- [89] HWANG, K. S. ; JUN, J. H. & LEE, W. K.: Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. In: *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995), Nr. 5, 813-825. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00433-R](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(94)00433-R)
- [90] ZEHNER, P. & SCHLÜNDER, E. U.: Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. In: *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970), Nr. 14, 933-941. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330421408>
- [91] WINTERBERG, M. ; TSOTSAS, E. ; KRISCHKE, A. & VORTMEYER, D.: A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. In: *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), Nr. 5, 967-979. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00379-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00379-6)
- [92] TSOTSAS, E.: Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten. In: *Chem. Ing. Tech.* 72 (2000), Nr. 4, 313-321. [http://dx.doi.org/10.1002/1522-2640\(200004\)72:4<313::AID-CITE313>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1522-2640(200004)72:4<313::AID-CITE313>3.0.CO;2-2)
- [93] BAI, X. ; ISAAC, K. ; KLEIN, D. ; BANERJEE, R. ; EDSON, J. ; BREIG, W. et al.: Multidimensional, Time-Accurate CFD Simulation of Adsorption/Desorption in a Carbon Canister. In: *SAE Tech. Pap.* 1 (2003), Nr. 1003, 203-215. <http://dx.doi.org/10.4271/2003-01-1003>
- [94] BAI, X. ; ISAAC, K. ; BANERJEE, R. ; KLEIN, D. ; BREIG, W. & OLIVER, L.: Modeling and simulation of n-butane adsorption/desorption in a carbon canister. In: *SAE Tech. Pap.* 1 (2004), Nr. 1680, 413-426. <http://dx.doi.org/10.4271/2004-01-1680>
- [95] GIESE, M.: *Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten*, Technische Universität München, Dissertation, 1998
- [96] SIWAILY, K.: *Experimentelle und modellgestützte Untersuchungen der Ad-/Desorption von VOC's durch nanoporöse Feststoffe*, Universität Bochum, Dissertation, 2006
- [97] CRUZ, P. ; MAGALHÃES, F. D. & MENDES, A.: Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures. In: *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006), Nr. 11, 3519-3531. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.001>
- [98] KWAPINSKI, W. ; WINTERBERG, M. ; TSOTSAS, E. & MEWES, D.: Modeling of the Wall Effect in Packed Bed Adsorption. In: *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004), Nr. 11, 1179-1186. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200407001>
- [99] MEIRMANOV, A. M.: The Stefan Problem. In: NIEZGODKA, M. ; CROWLEY, A. (Hrsg.): *De Gruyter Expositions in Mathematics* Bd. 3. Berlin : De Gruyter, 1992. – ISBN 978-3110846720
- [100] VOLLER, V. R.: An overview of numerical methods for solving phase change problems. In: MINKOWYCZ, W. J. & SPARROW, E. M. (Hrsg.): *Advances In Numerical Heat Transfer* Bd. 1. Washington DC (USA) : CRC Press, 1996. – ISBN 978-1560324416

- [101] BRENT, A. D. ; VOLLER, V. R. & REID, K. J.: Enthalpy-Porosity Technique for Modeling Convection-Diffusion Phase Change: Application to the Melting of a Pure Metal. In: *Numer. Heat Transfer* 13 (1988), Nr. 3, 297-318. <http://dx.doi.org/10.1080/10407788808913615>
- [102] VOLLER, V. R. ; BRENT, A. D. & PRAKASH, C.: The modelling of heat, mass and solute transport in solidification systems. In: *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 32 (1989), Nr. 9, 1719-1731. [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(89\)90054-9](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(89)90054-9)
- [103] DUTIL, Y. ; ROUSSE, D. R. ; BEN SALAH, N. AND LASSUE, S. & ZALEWSKI, L.: A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011), Nr. 1, 112-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.011>
- [104] BUNGARTZ, H.-J. ; ZIMMER, S. ; BUCHHOLZ, M. & PFLÜGER, D.: *Modellbildung und Simulation: Eine anwendungsorientierte Einführung*. 2. Aufl. Berlin : Springer, 2013. – ISBN 978–3642376566
- [105] GERLACH, D.: *Analyse von kapillar-dominanten Zweiphasenströmungen mit einer kombinierten Volume-of-Fluid und Level-Set Methode*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2008
- [106] LOCH, E.: *The level set method for capturing interfaces with applications in two-phase flow problems*, RWTH Aachen, Dissertation, 2013
- [107] NOH, W. F. & WOODWARD, P.: SLIC (Simple Line Interface Calculation). In: VAN DE VOOREN, A. I. & ZANDBERGEN, P. J. (Hrsg.): *Proceedings of the Fifth International Conference on Numerical Methods in Fluid Dynamics June 28– July 2, 1976 Twente University, Enschede* Bd. 59. Berlin : Springer, 1967. – ISBN 978–3540375487
- [108] HIRT, C. W. & NICHOLS, B. D.: Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. In: *J. Comput. Phys.* 39 (1981), Nr. 1, 201-225. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(81\)90145-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(81)90145-5)
- [109] OSHER, S. & FEDKIW, R.: Level Set Methods and Dynamic Implicit Surfaces. In: ANTMAN, S. S. ; MARSDEN, J. E. & SIROVICH, L. (Hrsg.): *Applied Mathematical Sciences* Bd. 153. New York (USA) : Springer, 2003. – ISBN 978–0387227467
- [110] OSHER, S. & SETHIAN, J. A.: Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations. In: *J. Comput. Phys.* 79 (1988), Nr. 1, 12-49. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(88\)90002-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(88)90002-2)
- [111] SAUERLAND, H. & FRIES, T.-P.: The stable {XFEM} for two-phase flows. In: *Comput. Fluids* 87 (2013), 41 - 49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compfluid.2012.10.017>
- [112] CHessa, J. AND SMOLINSKI, P. & BELYTSCHKO, T.: The extended finite element method (XFEM) for solidification problems. In: *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 53 (2002), Nr. 8, 1959–1977. <http://dx.doi.org/10.1002/nme.386>
- [113] RUBITHERM TECHNOLOGIES GMBH: *RT - Organische PCM*. Website. <http://www.rubitherm.eu/index.php/produktkategorie/organische-pcm-rt>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [114] VOLLER, V. R. ; SWAMINATHAN, C. R. ; THOMAS, B. G.: Fixed grid techniques for phase change problems: A review. In: *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 30 (1990), Nr. 4, 875-898. <http://dx.doi.org/10.1002/nme.1620300419>

- [115] VERMA, P. & SINGAL, S. K.: Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12 (2008), Nr. 4, 999-1031. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2006.11.002>
- [116] REGIN, A. F. ; SOLANKI, S. C. & SAINI, J. S.: Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12 (2008), Nr. 9, 2438-2458. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.009>
- [117] VOLLER, V. R. ; CROSS, M. & MARKATOS, N. C.: An enthalpy method for convection/diffusion phase change. In: *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 24 (1987), Nr. 1, 271-284. <http://dx.doi.org/10.1002/nme.1620240119>
- [118] SCHOSSING, P.: *Mikroverkapselte Phasenwechselmaterialien in Wandverbundsystemen*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2005
- [119] RUDEK, A. ; DAMMEL, F. & STEPHAN, P.: Numerical simulation and exergy analysis of latent thermal energy storage. In: *Proceedings Eurotherm Seminar 99: Advances in Thermal Energy Storage*. Lleida (E), 2014. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [120] VOLLER, V. R. & PRAKASH, C.: A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. In: *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 30 (1987), Nr. 8, 1709-1719. [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(87\)90317-6](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(87)90317-6)
- [121] SAMARA, F. ; GROULX, D. & BIWOLE, P. H.: Natural convection driven melting of phase change material: comparison of two methods. In: *Excerpt from the Proceeding of the COMSOL Conference*. Boston (USA), 2012. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [122] ZALBA, B. ; MARÍN, J. M. ; CABEZA, L. F. & MEHLING, H.: Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. In: *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003), Nr. 3, 251-283. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8)
- [123] LAMBERG, P. ; LEHTINIEMI, R. & HENELL, A.-M.: Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage. In: *Int. J. Therm. Sci.* 43 (2004), Nr. 3, 277-287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2003.07.001>
- [124] TRP, A.: An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. In: *Sol. Energy* 79 (2005), Nr. 6, 648-660. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2005.03.006>
- [125] TRP, A. ; LENIC, K. & FRANKOVIC, B.: Analysis of the influence of operating conditions and geometric parameters on heat transfer in water-paraffin shell-and-tube latent thermal energy storage unit. In: *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006), Nr. 16, 1830-1839. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.02.004>
- [126] ESEN, M. & AYHAN, T.: Development of a model compatible with solar assisted cylindrical energy storage tank and variation of stored energy with time for different phase change materials. In: *Energ. Convers. Manage.* 37 (1996), Nr. 12, 1775-1785. [http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904\(96\)00035-0](http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904(96)00035-0)
- [127] VYSHAK, N. R. & JILANI, G.: Numerical analysis of latent heat thermal energy storage system. In: *Energ. Convers. Manage.* 48 (2007), Nr. 7, 2161-2168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2006.12.013>

- [128] YOUNSI, Z. ; JOULIN, A. ; ZALEWSKI, L. ; LASSUE, S. & ROUSSE, D. R.: Phase Change Materials: A Numerical Method for the Behaviour Predictions. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications January*. Abu Dhabi (UAE), 2009
- [129] JOULIN, A. ; YOUNSI, Z. ; ZALEWSKI, L. ; LASSUE, S. ; ROUSSE, D. R. & CAVROT, J.-P.: Experimental and numerical investigation of a phase change material: Thermal-energy storage and release. In: *Appl. Energ.* 88 (2011), Nr. 7, 2454-2462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.036>
- [130] ASSIS, E. ; KATSMAN, L. ; ZISKIND, G. & LETAN, R.: Numerical and experimental study of melting in a spherical shell. In: *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 50 (2007), Nr. 9-10, 1790-1804. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.10.007>
- [131] SHMUELI, H. ; ZISKIND, G. & LETAN, R.: Melting in a vertical cylindrical tube: Numerical investigation and comparison with experiments. In: *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 53 (2010), Nr. 19-20, 4082-4091. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.05.028>
- [132] BELHAMADIA, Y. ; KANE, A. S. & FORTIN, A.: An enhanced mathematical model for phase change problems with natural convection. In: *Int. J. Numer. Anal. Model., Ser. B* 3 (2012), Nr. 2, 192-206. <http://www.math.ualberta.ca/ijnamb/Volume-3-2012/No-2-12/2012-02-05.pdf>
- [133] MEINIG, U.: Emissionen aus Kraftstoffsystemen von PKWs: Gesetzgebung-Systemkomponenten-Entwicklungstrends. In: STEINMETZ, E. (Hrsg.): *Haus der Technik* Bd. 15. Renningen : Expert, 2002. – ISBN 978–3816921028
- [134] REIF, K. (Hrsg.): Ottomotor-Management: Steuerung, Regelung und Überwachung. In: *Bosch Fachinformation Automobil*. 4. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978–3834821027
- [135] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD: *The California Low-Emission Vehicle Regulations*. Vorschrift, 2015. http://www.arb.ca.gov/msprog/levprog/test_proc.htm
- [136] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD: *LEV III Amendments to the California Greenhouse Gas and Criteria Pollutant Exhaust and Evaporative Emission Standards and Test Procedures and to the On-Board Diagnostic System Requirements for Passenger Cars, Light-duty Trucks, and Medium-duty Vehicles, and to the Evaporative Emission Requirements for Heavy-duty Vehicles*. Vorschrift, 2012. <http://www.arb.ca.gov/regact/2012/leviiiighg2012/leviiiighg2012.htm>
- [137] VAN BASSHUYSEN, R. (Hrsg.): *Ottomotor mit Direkteinspritzung: Verfahren, Systeme, Entwicklung, Potenzial*. 3. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2013. – ISBN 978–3658014087
- [138] GRUDEN, D.: *Umweltschutz in der Automobilindustrie: Motor, Kraftstoffe, Recycling*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008. – ISBN 978–3834895264
- [139] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Richtlinie 70/220/EWG des Rates vom 20. März 1970 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugmotoren mit Fremdzündung*. Richtlinie, 1978. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:31978L0665>

- [140] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission vom 18. Juli 2008 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge*. Verordnung, 2008. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex:32008R0692>. Version: 2008
- [141] EUROPÄISCHES PARLAMENT & RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: *Richtlinie 98/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates*. Richtlinie, 1998. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:31998L0069>
- [142] EUROPÄISCHES PARLAMENT & RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: *Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge*. Verordnung, 2007. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX:32007R0715>
- [143] DELPHI: *Worldwide Emissions Standards*. Online-Broschüre. <http://delphi.com/docs/default-source/catalogs/delphi-worldwide-emissions-standards-pc-ldv-15-16.pdf?sfvrsn=2>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [144] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD: *California Evaporative Emission Standards and Test Procedures for 2001 and Subsequent Model Motor Vehicles*. Vorschrift, 2012. <http://www.arb.ca.gov/msprog/evap/evap.htm>
- [145] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD: *California 2015 and Subsequent Model Criteria Pollutant Exhaust Emission Standards and Test Procedures and 2017 and Subsequent Model Greenhouse Gas Exhaust Emission Standards and Test Procedures for Passenger Cars, Light-Duty Trucks, and Medium-Duty Vehicles*. Vorschrift, 2012. http://www.arb.ca.gov/msprog/levprog/test_proc.htm
- [146] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Dynamometer Drive Schedules*. Website. <http://www3.epa.gov/nvfel/testing/dynamometer.htm>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [147] VAN BASSHUYSEN, R. & SCHÄFER, F. (Hrsg.): *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. 3. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2005. – ISBN 978–3528239336
- [148] STEPHAN, P. ; SCHABER, K. ; STEPHAN, K. & MAYINGER, F.: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 15. Aufl. Berlin : Springer, 2010. – ISBN 978–3540368557
- [149] PFENNIG, A.: *Thermodynamik der Gemische*. Berlin : Springer, 2004. – ISBN 978–3540027768
- [150] BAEHR, H. D.: Thermodynamische Fundamentalgleichungen und charakteristische Funktionen. In: *Forsch. Ingenieurwes.* 64 (1998), Nr. 1-2, 35-43. <http://dx.doi.org/10.1007/PL00010764>

- [151] HAASE, R.: *Thermodynamik der Mischphasen: Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik*. Berlin : Springer, 1956. – ISBN 978–3662225462
- [152] KJELSTUP, S. ; BEDEAUX, D. ; JOHANNESSEN, E. & GROSS, J.: *Non-equilibrium Thermodynamics for Engineers*. Singapur (SG) : World Scientific P. C., 2010. – ISBN 978–9814322157
- [153] VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 10. Aufl. Berlin : Springer, 2005. – ISBN 978–3540255048
- [154] DANESH, A. (Hrsg.): PVT and Phase Behaviour Of Petroleum Reservoir Fluids. In: *Developments in Petroleum Science* Bd. 47. Amsterdam (NL) : Elsevier, 1998. – ISBN 978–0444821966
- [155] LEWIS, G. N.: The Law of Physico-Chemical Change. In: *P. Am Acad. Arts. Sci.* 37 (1901), Nr. 3, 49-69. <http://dx.doi.org/10.2307/20021635>
- [156] ONNES, H. K.: Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series. In: GAVROGLU, K. & GOUDAROULIS, Y. (Hrsg.): *Through Measurement to Knowledge* Bd. 124. Dordrecht (NL) : Kluwer Academic, 1991. – ISBN 978–9400920798
- [157] VAN DER WAALS, J. D.: *Over de continuïteit van den gas-en vloeistofoestand*, Universität Leiden, Dissertation, 1873
- [158] SOAVE, G.: Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. In: *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972), Nr. 6, 1197-1203. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- [159] PENG, D.-Y. & ROBINSON, D. B.: A New Two-Constant Equation of State. In: *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 15 (1976), Nr. 1, 59-64. <http://dx.doi.org/10.1021/i160057a011>
- [160] SØREIDE, I.: *Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State*, Norwegian University of Science and Technology, Dissertation, 1989
- [161] FAHIM, M. A. ; ALSAHAF, T. A. & ELKILANI, A.: *Fundamentals of Petroleum Refining*. Amsterdam : Elsevier, 2009. – ISBN 978–0444527851
- [162] PRIVAT, R. & JAUBERT, J.-N.: Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum-Fluid Phase Behaviour. In: EL-SAYED ABDUL-RAOUF, M. (Hrsg.): *Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization*. Croatia (HR) : InTech, 2012. – ISBN 978–9535102205
- [163] VALDERRAMA, J. O.: The State of the Cubic Equations of State. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), Nr. 8, 1603-1618. <http://dx.doi.org/10.1021/ie020447b>
- [164] NISHIUMI, H. & GOTOH, H.: Generalization of binary interaction parameters of Peng-Robinson equation of state for systems containing hydrogen. In: *Fluid Phase Equilib.* 56 (1990), Nr. 0, S. 81–88. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85094-Q](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(90)85094-Q). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85094-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(90)85094-Q)
- [165] TOSUN, I.: *The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria*. Amsterdam (NL) : Elsevier, 2013. – ISBN 978–0444594976

- [166] WAGNER, W.: New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. In: *Cryogenics* 13 (1973), Nr. 8, 470-482. [http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275\(73\)90003-9](http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275(73)90003-9)
- [167] RACKETT, H. G.: Equation of state for saturated liquids. In: *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970), Nr. 4, 514-517. <http://dx.doi.org/10.1021/je60047a012>
- [168] SPENCER, C. F. & DANNER, R. P.: Prediction of bubble-point density of mixtures. In: *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973), Nr. 2, 230-234. <http://dx.doi.org/10.1021/je60057a007>
- [169] RENON, H. & PRAUSNITZ, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. In: *AIChE J.* 14 (1968), Nr. 1, 135-144. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690140124>
- [170] ABRAMS S., D. & PRAUSNITZ, J. M.: Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. In: *AIChE J.* 21 (1975), Nr. 1, 116-128. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690210115>
- [171] FREDENSLUND, A. ; JONES, R. L. & PRAUSNITZ, J. M.: Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. In: *AIChE J.* 21 (1975), Nr. 6, 1086-1099. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690210607>
- [172] DECHEMA E.V., GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE TECHNIK UND BIOTECHNOLOGIE E.V.: *Detherm*. Website. <http://www.dechema.de/Detherm.html?highlight=Detherm>. – [Zugriff am: 10.01.2013]
- [173] WHIFFEN, D. H.: *Manual of Symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*. Oxford (UK) : Pergamon, 1976. – ISBN 978-0080223865
- [174] KELLER, J. U. & STAUDT, R.: *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Boston (USA) : Springer, 2005. – ISBN 978-0387235981
- [175] DO, D. D.: Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. In: YANG, R. T. (Hrsg.): *Series on Chemical Engineering* Bd. 2. London (UK) : Imperial College Press, 1998. – ISBN 978-1860941306
- [176] ZANGWILL, A.: *Physics at Surfaces*. Cambridge (UK) : Cambridge University Press, 1988. – ISBN 978-0521347525
- [177] ATKINS, P. W. & DE PAULA, J.: *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Weinheim : John Wiley & Sons, 2013. – ISBN 978-3527335688
- [178] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Determination of specific surface area of solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET); fundamentals*. Norm. Berlin: Beuth Verl. GmbH, 10.1973. <http://www.beuth.de/en/standard/din-66131/1969540>. – DIN 66131
- [179] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*. Norm. Berlin: Beuth Verl. GmbH, 06.1993. <http://www.beuth.de/en/standard/din-66133/2093243>. – DIN 66133

- [180] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*. Norm. Berlin: Beuth Verl. GmbH, 02.1998. <http://www.beuth.de/en/standard/din-66134/4528958>. – DIN 66134
- [181] TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN: *MATERIALS CENTER - ADSORBENTIEN*. Website. <http://www.metal-organic-frameworks.eu/adsorbentien.shtml>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [182] LANGMUIR, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. In: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), Nr. 9, 1361-1403. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [183] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. & TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), Nr. 2, 309-319. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [184] FREUNDLICH, H.: Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. In: *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932), 195-201. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9322800195>. ISBN 0014-7672
- [185] PERA-TITUS, M.: Thermodynamic Analysis of Type VI Adsorption Isotherms in MFI Zeolites. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), Nr. 8, 3346-3357. <http://dx.doi.org/10.1021/jp109449q>. ISBN 1932-7447
- [186] DUBININ, M. M.: The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. In: *Chem. Rev.* 60 (1960), Nr. 2, 235-241. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60204a006>
- [187] POLANYI, M.: Section III.-Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. In: *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932), 316-333. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9322800316>
- [188] DUBININ, M. M. & RADUSHKEVICH, L. V.: Evaluation of microporous materials with a new isotherm. In: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 55 (1966), S. 331-347
- [189] WOOD, G. O.: Review and comparisons of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons. In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 3, 231-239. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00090-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00090-2). ISBN 0008-6223
- [190] NGUYEN, C. & DO, D. D.: The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. In: *Carbon* 39 (2001), Nr. 9, 1327-1336. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7)
- [191] WU, J. ; STRÖMQVIST, M. E. ; CLAEISSON, O. ; FÄNGMARK, I. E. & HAMMARSTRÖM, L.-G.: A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin-Radushkevich equation. In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 14, 2587-2596. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00173-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00173-2)
- [192] DUBININ M. M. & ASTAKHOV, A. V.: The Theory of Volume Filling of Micropores for Vapors and Gases Adsorption on Microporous Solids. In: *B. Acad. Sci. USSR CH+* 20 (1971), Nr. 1, 3-7. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00849307>

- [193] NING, P.: *Numerische Simulation des Sorptionsverhältnisses der Schadstoffe in kleintechnischen Aktivkohlekolonnen im umweltrelevanten Konzentrationsbereich unter Berücksichtigung von Wärmeeffekten und Maldistribution*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1996
- [194] D. RAMIREZ AND S. QI AND M. J. ROOD & HAY, K. J.: Equilibrium and Heat of Adsorption for Organic Vapors and Activated Carbons. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), Nr. 15, 5864-5871. <http://dx.doi.org/10.1021/es048144r>
- [195] FRATZSCHER, W. & PICT, H.-P.: *Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik*. Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1993. – ISBN 978-3342006336
- [196] LUO, L. ; RAMIREZ, D. ; ROOD, M. J. ; GREVILLOT, G. ; HAY, K. J. & THURSTON, D. L.: Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies. In: *Carbon* 44 (2006), Nr. 13, 2715-2723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.007>
- [197] BAUMANN, K.-H. ; VON GEMMINGEN, U. ; GRAMLICH, K. ; HOPPE, K. ; KÖHLER, R. ; LEMPE, D. et al.: Thermisches Trennen: Ausrüstungen und ihre Berechnung. In: WEISS, S. (Hrsg.): *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*. Stuttgart : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1996. – ISBN 978-3527309672
- [198] CZICHOS, H. (Hrsg.): Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. In: *Hütte*. 31. Aufl. Berlin : Springer, 2000. – ISBN 978-3662066522
- [199] FULLER, E. N. ; SCHETTLER, P. D. & GIDDINGS, J. C.: New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. In: *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966), Nr. 5, 18-27. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50677a007>
- [200] KRISHNA, R. & WESSELINGH, J. A. : The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. In: *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997), Nr. 6, 861-911. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00458-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00458-7)
- [201] POLLARD, W. G. & PRESENT, R. D.: On Gaseous Self-Diffusion in Long Capillary Tubes. In: *Phys. Rev.* 73 (1948), Nr. 7, 762-774. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.73.762>
- [202] MASON, E. A. ; MALINAUSKAS, A. P. & EVANS, R. B.: Flow and Diffusion of Gases in Porous Media. In: *J. Chem. Phys.* 46 (1967), Nr. 8, 3199-3216. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1841191>
- [203] SUZUKI, M. (Hrsg.): Adsorption Engineering. In: *Chemical Engineering Monographs* Bd. 25. Amsterdam (NL) : Elsevier Science, 1990. – ISBN 978-0444988027
- [204] KRISCHER, O.: *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*. Berlin : Springer, 1963. – ISBN 978-3662260111
- [205] GLUECKAUF, E.: Theory of chromatography. Part 10. - Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. In: *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955), 1540. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9555101540>
- [206] BAEHR, H. D. & STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. 8. Aufl. Berlin : Springer, 2013. – ISBN 978-3642365584
- [207] WAKAO, N. & FUNAZKRI, T.: Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers. In: *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978), Nr. 10, 1375-1384. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3)

- [208] MATHUR, S. & SAXENA, S. C.: Viscosity of polar gas mixtures: Wilke's method. In: *Appl. Sci. Res.* 15 (1966), Nr. 1, 404-410. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00411574>
- [209] FRANCIS, W. E.: Viscosity equations for gas mixtures. In: *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958), 1492-1497. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9585401492>
- [210] TSOTSAS, E. & SCHLÜNDER, E.-U.: Strömungsungleichverteilung und axiale Dispersion in Festbetten. In: *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989), Nr. 3, 243-246. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330610313>. ISBN 1522-2640
- [211] GIESE, M. ; ROTTSCHÄFER, K. & VORTMEYER, D.: Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. In: *AIChE J.* 44 (1998), Nr. 2, 484-490. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690440225>
- [212] JOHNSON, G. W. & KAPNER, R. S.: The dependence of axial dispersion on non-uniform flows in beds of uniform packing. In: *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990), Nr. 11, 3329-3339. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80224-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(90)80224-3)
- [213] WINTERBERG, M. & TSOTSAS, E.: Modelling of heat transport in beds packed with spherical particles for various bed geometries and/or thermal boundary conditions. In: *Int. J. Therm. Sci.* 39 (2000), Nr. 5, 556-570. [http://dx.doi.org/10.1016/S1290-0729\(00\)00251-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1290-0729(00)00251-9). ISBN 1290-0729
- [214] WINTERBERG, M. & TSOTSAS, E.: Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles. In: *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), Nr. 23, 5937-5943. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00198-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00198-6)
- [215] BAUER, M.: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbettrohrreaktoren*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2001
- [216] GRAH, A.: *Entwicklung und Anwendung modularer Software zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2004
- [217] BERGMAN, T. L. ; LAVINE, A. S. & INCROPERA, F. P.: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7. Aufl. USA : John Wiley & Sons, 2011. – ISBN 978-0470501979
- [218] NIELD, D. A. & A. BEJAN: *Convection in Porous Media*. 3. Aufl. New York (USA) : Springer, 2006. – ISBN 978-0387334318
- [219] CARMAN, P. C.: *Flow of Gases Through Porous Media*. New York : Academic Press, 1956 <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015002082603;view=1up;seq=13>
- [220] MAURAN, S. ; RIGAUD, L. & COUDEVILLE, O.: Application of the Carman-Kozeny Correlation to a High-Porosity and Anisotropic Consolidated Medium: The Compressed Expanded Natural Graphite. In: *Transport in Porous Med.* 43 (2001), Nr. 2, 355-376. <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1010735118136>
- [221] ERGUN, S. & ORNING, A. A.: Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds. In: *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949), Nr. 6, 1179-1184. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50474a011>

- [222] FORCHHEIMER, P.: Wasserbewegung durch Boden. In: *Z. Ver. Dtsch. Ing.* 45 (1901), S. 1782–1788
- [223] BEAVERS, G. S. ; SPARROW, E. M. & RODENZ, D. E.: Influence of Bed Size on the Flow Characteristics and Porosity of Randomly Packed Beds of Spheres. In: *J. Appl. Mech.* 40 (1973), Nr. 3, 655-660. <http://dx.doi.org/10.1115/1.3423067>
- [224] JAEGER, G.: The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. In: *Arch. Hist. Exact. Sci.* 53 (1998), Nr. 1, 51-81. <http://dx.doi.org/10.1007/s004070050021>
- [225] CAGNONE, J. S. ; HILLEWAERT, K. & POLETZ, N.: A Discontinuous Galerkin Method For Multiphysics Welding Simulations. In: *Key Eng. Mat.* 611 (2014), 1319-1326. 10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1319
- [226] SCHROEDER, P. W.: *An Equal-Order Discontinuous Galerkin based Enthalpy- Porosity Method for the Simulation of Non-Isothermal Multiphase Flow in Phase Change Materials*, Georg-August-Universität Göttingen, Betreute Masterarbeit, 2015
- [227] HERWIG, H.: *Wärmeübertragung A-Z: Systematische und ausführliche Erläuterungen wichtiger Größen und Konzepte*. Berlin : Springer, 2000. – ISBN 978-3642569401
- [228] GEURTZ, H.-J.: Untersuchungen zur Bestimmung der Fluideigenschaften von Kraftstoffdampf-Luft-Gemischen von Kraftfahrzeuganlagen während der Betankung. In: *Forsch. Ingenieurwes.* 75 (2011), Nr. 3, 107-128. <http://dx.doi.org/10.1007/s10010-011-0138-3>
- [229] FUREY, R. ; NAGEL, B.: Composition of Vapor Emitted From a Vehicle Gasoline Tank During Refueling. In: *SAE Tech. Pap.* 860086 (1986), 1-16. <http://dx.doi.org/10.4271/860086>
- [230] CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH INFORMATION CENTER: *Korean Thermophysical Properties Data Bank (KDB)*. Website. <http://www.thermophys.org/research/kdb/>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [231] DUFFY, B. L. ; NELSON, P. F. ; YE, Y. & WEEKS, I. A.: Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. In: *Atmos. Environ.* 33 (1999), Nr. 2, 291-307. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00163-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00163-0)
- [232] DONAU CARBON: *Aktivkohle und ihre Anwendung*. Online-Broschüre. <http://www.donau-carbon.com/Downloads/aktivkohle.aspx>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [233] LIM, J.-W. ; CHOI, Y. ; YOON, H.-S. ; PARK, Y.-K. ; YIM, J.-H. & JEON, J.-K.: Extrusion of honeycomb monoliths employed with activated carbon-LDPE hybrid materials. In: *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010), Nr. 1, 51-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.022>
- [234] SUBRENAT, A. ; BALÉO, J. & CLOIREC, P.: Analysis of Pressure Drops in Pleated Activated Carbon Cloth Filters. In: *J. Environ. Eng.* 126 (2000), Nr. 6, 562-568. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:6\(562\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:6(562))
- [235] CORRÊA, R. A. ; CALÇADA, L.A. & PEÇANHA, R. P.: Development of a fluidized bed system for adsorption of phenol from aqueous solutions with commercial macroporous resins. In: *Braz. J. Chem. Eng.* 24 (2007), Nr. 1, 15-28. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322007000100002>

- [236] VAN DER VOORT, P. ; VERCAEMST, C. ; SCHAUBROECK, D. & VERPOORT, F.: Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and non-siliceous variants. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), Nr. 3, 347-360. <http://dx.doi.org/10.1039/B707388G>
- [237] CABOT CORPORATION: *Cabot Aerogel Particles P100, P200, P300, P400*. Website. <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/aerogel/particles>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [238] NORIT AMERICAS INC.: *Infosheet: NORIT® CNR Activated Carbon Types*. Online-Broschüre. <http://www.cabotcorp.com/solutions/applications/air-purification/automotive-emission-control>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [239] RICHARDS, J. R.: Control Of Gaseous Emissions Student Manual APTI Course 415 / U.S. Environmental Protection Agency, 2000. <http://www.4cleanair.org/APTI/415combined.pdf>. USA, (Apti Course 415, Control Of Gaseous Emissions Student Manual 3). – Benutzerhandbuch
- [240] SULLIVAN, P. ; ROOD, M. ; HAY, K. & QI, S.: Adsorption and Electrothermal Desorption of Hazardous Organic Vapors. In: *J. Environ. Eng.* 127 (2001), Nr. 3, 217-223. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:3\(217\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:3(217))
- [241] HORTON INTERNATIONAL TRADING: *Activated Carbon Fiber (ACF)*. Online-Broschüre. <http://www.doc88.com/p-6836102749749.html>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [242] FUERTES, A. B. ; MARBÁN, G. & NEVSKAIA, D. M.: Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fibre-based monoliths. In: *Carbon* 41 (2003), Nr. 1, 87-96. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00274-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00274-9)
- [243] HP MATERIALS SOLUTIONS, INC.: *Activated Carbon Fiber & Activated Carbon Felt*. Website. <http://www.hpmsgraphite.com/activatedcarbonfiber.html>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [244] ASBURY CARBONS: *Carbon Fiber Product Guide*. Online-Broschüre. <http://asbury.com/images/pdf/tf%20carbon%20fibers.pdf>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [245] BANDOSZ, T. J. (Hrsg.): *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. In: *Interface Science and Technology* Bd. 7. New York (USA) : Elsevier, 2006. – ISBN 978-0-123705365
- [246] CRITTENDEN, B. ; PATTON, A. ; JOUIN, C. ; PERERA, S. ; TENNISON, S. & ECHEVARRIA, J. A. B.: Carbon Monoliths: A Comparison with Granular Materials. In: *Adsorption* 11 (2005), Nr. 1, 537-541. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-005-5981-9>
- [247] CARBOTECH AC GMBH: *Technical Data Sheet CarboTech Honeycombs*. Website. <http://carbotech.de/wabenkoerper-honeycombs/>. – [Zugriff am: 10.01.2013]
- [248] YATES, M. ; BLANCO, J. ; AVILA, P. & MARTIN, M. P.: Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. In: *Micropor. Mesopor. Mat.* 37 (2000), Nr. 2, 201-208. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00266-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00266-8)
- [249] SHIM, W. G. ; MOON, H. & LEE, J. W.: Performance evaluation of wash-coated MCM-48 monolith for adsorption of volatile organic compounds and water vapors. In: *Micropor. Mesopor. Mat.* 94 (2006), Nr. 3, 15-28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.024>

- [250] MORENO-CASTILLA, C. & PÉREZ-CADENAS, A. F.: Carbon-Based Honeycomb Monoliths for Environmental Gas-Phase Applications. In: *Materials* 3 (2010), Nr. 2, 1203-1227. <http://dx.doi.org/10.3390/ma3021203>
- [251] THE DOW CHEMICAL COMPANY: *Product Information: Dowex Optipore V493*. Online-Broschüre. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0063/0901b803800638f9.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01505.pdf&fromPage=GetDoc. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [252] PUROLITE: *Hypersol-McronetTM Sorbent Resins*. Online-Broschüre. http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/PuroliteProductsManagement/Brochures/MACRONET_BULLETIN.pdf. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [253] BAYA, M. P. ; SISKOS, P. A. & DAVANKOV, V. A.: Evaluation of a hypercrosslinked polystyrene, MN-200, as a sorbent for the preconcentration of volatile organic compounds in air. In: *J. AOAC Int.* 83 (2000), Nr. 3, 579-583. <http://dx.doi.org/10.5740/jaoacint.10-390>
- [254] YUN, J.-H. ; CHOI, D.-K. & KIM, S.-H.: Adsorption of organic solvent vapors on hydrophobic Y-type zeolite. In: *AIChE J.* 44 (1998), Nr. 6, 1344-1350. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690440612>
- [255] CABOT CORPORATION: *Enova Aerogel MT 1100, MT 1200*. Website. <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/aerogel/particles>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [256] WANG, D. ; MCLAUGHLIN, E. ; PFEFFER, R. & LIN, Y. S.: Adsorption of organic compounds in vapor, liquid, and aqueous solution phases on hydrophobic aerogels. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011), Nr. 21, 12177-12185. <http://dx.doi.org/10.1021/ie201301n>
- [257] WANG, D. ; SILBAUGH, T. ; PFEFFER, R. & LIN, Y. S.: Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels. In: *Powder Technol.* 203 (2010), Nr. 2, 298-309. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.021>
- [258] ŠTANDEKER, S. ; NOVAK, Z. & ŽELJKO, K.: Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. In: *J. Hazard. Mater.* 165 (2009), 6/15, Nr. 3, 1114-1118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.123>
- [259] VERMA, S. (SIGMA-ALDRICH): *Silica Gel Adsorbents*. Website. <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/articles/analytix/volume9a3/Silica-Gel-Adsorbents.pdf>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [260] TANCHOUX, N. ; TRENS, P. ; MALDONADO, D. ; DI RENZO, F. & FAJULA, F.: The adsorption of hexane over MCM-41 type materials. In: *Colloid. Surface. A* 246 (2004), Nr. 3, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.06.033>
- [261] REICHINGER, M.: *Poröse Silicate mit hierarchischer Porenstruktur: Synthese von mikro-/mesoporösen MCM-41 und MCM-48 Materialien aus zeolithischen Baueinheiten des MFI-Gerüststrukturtyps*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2007
- [262] MOTA, J. P. & LYUBCHIK, S. (Hrsg.): Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security. In: *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. Kyiv (UA) : Springer, 2006. – ISBN 978-1402068034

- [263] MÜLLER, D.: *Herstellung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien aus polymeren Ausgangsprodukten unter Anwendung eines neuentwickelten Pyrolysereaktors*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2000
- [264] SONG, W. ; TONDEUR, D. ; LUO, L. & LI, J.: VOC adsorption in circulating gas fluidized bed. In: *Adsorption* 11 (2005), Nr. 1, 853-858. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-005-6035-z>
- [265] OTTEN, W. ; GAIL, E. & FREY, T.: Einsatzmöglichkeiten hydrophober Zeolithe in der Adsorptionstechnik. In: *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992), Nr. 10, 915-925. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330641008>
- [266] ZHAO, X. S. ; LU, G. Q. & HU, X.: Organophilicity of MCM-41 adsorbents studied by adsorption and temperature-programmed desorption. In: *Colloid. Surface. A* 179 (2001), Nr. 2-3, 261-269. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00646-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00646-4)
- [267] HUNG, C.-T. & BAI, H.: Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method. In: *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008), Nr. 7, 1997-2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.002>
- [268] MEADWESTVACO CORPORATION: *Overview of Automotive Carbon*. Website. <http://mwvspecialtychemicals.com/en-us/carbon-technologies/products/overview-of-automotive-carbon>. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [269] ADIBPOUR, S. S.: *Evaluation and Validation of Adsorption and Desorption of Butane on Activated Carbon by Numerical Modeling and Simulation of an Adsorber*, Technische Universität Berlin, Betreute Masterarbeit, 2014
- [270] STEINZ, R.: *Modellierung und Bewertung des Wärmetransports bei der Ad- und Desorption von Kraftstoffdampf in einem Sorptionswärmeübertrager*, Technische Universität Dresden, Betreute Diplomarbeit, 2014
- [271] BUGAJE, I. M.: Enhancing the thermal response of latent heat storage systems. In: *Int. J. Energ. Res.* 21 (1997), Nr. 9, 759-766. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(199707\)21:9<759::AID-ER254>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-114X(199707)21:9<759::AID-ER254>3.0.CO;2-7)
- [272] CÁRDENAS, B. & LEÓN, N.: High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013), Nr. 0, 724-737. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.028>
- [273] FARID, M. M. ; KHUDHAIR, A. M. ; RAZACK, S. A. K. & AL-HALLAJ, S.: A review on phase change energy storage: materials and applications. In: *Energ. Convers. Manage.* 45 (2004), Nr. 9-10, 1597-1615. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>
- [274] HIRMAN, S. ; SUWONO A. & MANSSOORI, G. A.: Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium. In: *Energ. Source.* 16 (1994), Nr. 1, 117-128. <http://dx.doi.org/10.1080/00908319408909065>
- [275] AKGÜN, M. ; AYDIN, O. & KAYGUSUZ, K.: Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM. In: *Energ. Convers. Manage.* 48 (2007), Nr. 2, 669-678. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.014>

- [276] KOSNY, J. ; SHUKLA, N. & FALLAHI, A.: Cost Analysis of Simple Phase Change Material-Enhanced Building Envelopes in Southern US Climates: Report Fraunhofer CSE / Fraunhofer Center for Sustainable Energy Systems, 2013. <http://cse.fraunhofer.org/publications/cost-analysis-of-simple-pcm-enhanced-building-envelopes/>. Cambridge (UK), (DOE/GO-102013-3692). – Technischer Bericht
- [277] TAMME, R. ; STEINMANN, W.-D. ; BUSCHLE, J. ; BAUER, T. & CHRIST, M.: Hochtemperatur-Latentwärmespeicher für Prozessdampf und solare Kraftwerkstechnik. In: *Statusseminar Thermische Energiespeicherung*. Freiburg, 2006. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [278] STREICHER, W. ; HEINZ, A. ; PUSCHNIG, P. ; SCHRANZHOFER, H. ; EISL, G. ; HEIMRATH, R. et.al.: Fortschrittliche Wärmespeicher: Erhöhung von solarem Deckungsgrad und Kesselnutzungsgrad und Emissionsverringierung durch verringertes Takten: Projekt zum IEA-SHC Task 32 / Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2007. <https://www.baufachinformation.de/literatur/Fortschrittliche-W%C3%A4rmespeicher/2008059014471>. Wien (AUT), (15). – Technischer Bericht
- [279] JIANG, J. ; ZHU, Y. ; MA, A. ; YANG, D. ; LU, F. ; CHEN, J. & et.al.: Preparation and performances of bulk porous Al foams impregnated with phase-change-materials for thermal storage. In: *Prog. Nat. Sci.* 22 (2012), Nr. 5, 440-444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.05.004>
- [280] BABY, R. & BALAJI, C.: Experimental investigations on thermal performance enhancement and effect of orientation on porous matrix filled PCM based heat sink. In: *Int. Commun. Heat Mass* 46 (2013), 27-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.05.018>
- [281] LACHHEB, M. ; KARKRI, M. ; ALBOUCHI, F. ; MZALI, F. & BEN NASRALLAH, S.: Thermophysical properties estimation of paraffin/graphite composite phase change material using an inverse method. In: *Energ. Convers. Manage.* 82 (2014), Nr. 0, 229-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.021>
- [282] DR. ING. H.C. F. PORSCHE AKTIENGESELLSCHAFT & HEDWIG, M. (Erfinder): *Sorptionsseinheit und Verfahren zum Adsorbieren und Desorbieren von Kraftstoffdampf*. Schutzrecht, 28.05.2015. <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=102013112975A1&KC=A1&FT=D>. – Nr. DE102013112975 A1
- [283] RUBITHERM TECHNOLOGIES GMBH: *Stoffdaten für RT 22 HC, RT 25 HC, RT 28 HC und RT 35 HC*. Persönliche Mitteilung. <http://www.rubitherm.eu/impressum.html>. – [Erhalten am: 18.02.2015]
- [284] HERWIG, H.: *Strömungsmechanik A-Z: Eine systematische Einordnung von Begriffen und Konzepten der Strömungsmechanik*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2004. – ISBN 978-3528039745
- [285] DRAXLER, J. & SIEBENHOFER, M.: *Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978-3658027391
- [286] SOAVE, G. ; GAMBA, S. & PELLEGRINI, L. A.: SRK equation of state: Predicting binary interaction parameters of hydrocarbons and related compounds. In: *Fluid Phase Equilib.* 299 (2010), Nr. 2, 285-293. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.012>

- [287] CHUEH, P. L. & PRAUSNITZ, J. M.: Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures. In: *AIChE J.* 13 (1967), Nr. 6, 1099-1107. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690130612>
- [288] MELHEM, G. A. ; SAINI, R. & GOODWIN, B. M.: A modified Peng-Robinson equation of state. In: *Fluid Phase Equilib.* 47 (1989), Nr. 2-3, 189-237. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80176-1](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(89)80176-1)
- [289] RÖSLER, F.: Modellierung und Simulation der Phasenwechselvorgänge in makroverkapselten latenten thermischen Speichern. In: BRÜGGEMANN, D. (Hrsg.): *Thermodynamik: Energie - Umwelt - Technik* Bd. 24. Berlin : Logos, 2014. – ISBN 978-3832537876
- [290] SCHENK, O. & GÄRTNER, K.: Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with {PARDISO}. In: *Future Gener. Comp. Sy.* 20 (2004), Nr. 3, 475 - 487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.future.2003.07.011>
- [291] BRENNER, S. C. & SCOTT, L. R.: The Mathematical Theory of Finite Element Methods. In: MARSDEN, J.E. ; ANTMAN, S.S. & SIROVICH, L. (Hrsg.): *Texts in Applied Mathematics* Bd. 15. 3. Aufl. New York (USA) : Springer, 2008. – ISBN 978-0387759340
- [292] CHUNG, T. J.: *Computational Fluid Dynamics*. 2. Aufl. Cambridge : Cambridge University Press, 2010. – ISBN 978-0521769693
- [293] DAHMEN, A. W. & R. W. & Reusken: *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 2. Aufl. Berlin : Springer, 2008. – ISBN 978-3540764939
- [294] FERZIGER, J. H. & PERIĆ, M.: *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3. Aufl. Berlin : Springer, 2002. – ISBN 978-3642560262
- [295] FAIRES, J. D. & BURDEN, R. L.: *Numerische Methoden*. Heidelberg : Springer Spektrum, 1994. – ISBN 978-3827405968
- [296] LARSON, M. G. ; BENGZON, F.: The Finite Element Method: Theory, Implementation, and Applications. In: BARTH, T. J. ; GRIEBEL, M. ; KEYES, D. E. ; NIEMINEN, R. M. ; ROOSE, D. & SCHLICK, T. (Hrsg.): *Texts in Computational Science and Engineering* Bd. 10. Berlin : Springer, 2013. – ISBN 978-3642332876
- [297] SZABÓ, B. & BABUŠKA, I. (Hrsg.): Introduction to Finite Element Analysis: Formulation, Verification and Validation. In: *Computational Mechanics*. Southern Gate (UK) : John Wiley & Sons, 2011. – ISBN 978-0470977286
- [298] HINDMARSH, A. C. ; BROWN, P. N. ; GRANT, K. E. ; LEE, S. L. ; SERBAN, R. ; SHUMAKER, D. E. & et al.: SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers. In: *ACM T. Math. Software* 31 (2005), Nr. 3, 363-396. <http://doi.acm.org/10.1145/1089014.1089020>
- [299] KLEIN, R.: *Algorithmische Geometrie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. 2. Auflage. Berlin : Springer, 2005. – ISBN 978-3540276197
- [300] MARSHALL, B. & PLASSMANN, P. (Hrsg.): *Handbook of Computational Geometry*. Amsterdam (NL) : Elsevier, 2000. – ISBN 978-0444825377

- [301] RÖSSEL-MESSTECHNIK GMBH: *Mantel - Widerstandsthermometer für Industrie, Labor und Forschung*. Online-Broschüre. http://roessel-messtechnik.de/webro-wAssets/docs/product-information/german/pi-070-mwt_de.pdf. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [302] M+P INTERNATIONAL MESS- UND RECHNERTECHNIK GMBH: *m+p ACON Carbon Canister Preconditioning and Testing*. Online-Broschüre. http://www.mpihome.com/files/pdf/mp_acon_engl.pdf. – [Zugriff am: 10.11.2015]
- [303] FÄHNRICH, N.: *Untersuchung und Bewertung des Wärme- und Stofftransports bei einer Adsorption und Desorption von Butan in einem Adsorber*, Universität Stuttgart, Betreute Masterarbeit, 2015
- [304] HOLLAND, C. E. ; AL-MUHTASEB, S. A. & RITTER, J. A.: Adsorption of C₁–C₇ Normal Alkanes on BAX Activated Carbon. 1. Potential Theory Correlation and Adsorbent Characterization. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), Nr. 1, 338-346. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0004794>
- [305] AL-MUHTASEB, S. A. ; HOLLAND, C. E. & RITTER, J. A.: Adsorption of C₁–C₇ Normal Alkanes on BAX-Activated Carbon. 2. Statistically Optimized Approach for Deriving Thermodynamic Properties from the Adsorption Isotherm. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), Nr. 1, 319-337. <http://dx.doi.org/10.1021/je060215+>
- [306] HAHNE, E.: *Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung*. 4. Aufl. München : Oldenbourg Wissenschaftsverl., 2004. – ISBN 978–3486576511
- [307] WIEGHARDT, K.: Theoretische Strömungslehre. In: DILLMANN, A. (Hrsg.): *Göttinger Klassiker der Strömungsmechanik* Bd. 2. Göttingen : Universitätsverl., 2005. – ISBN 978–3938616338